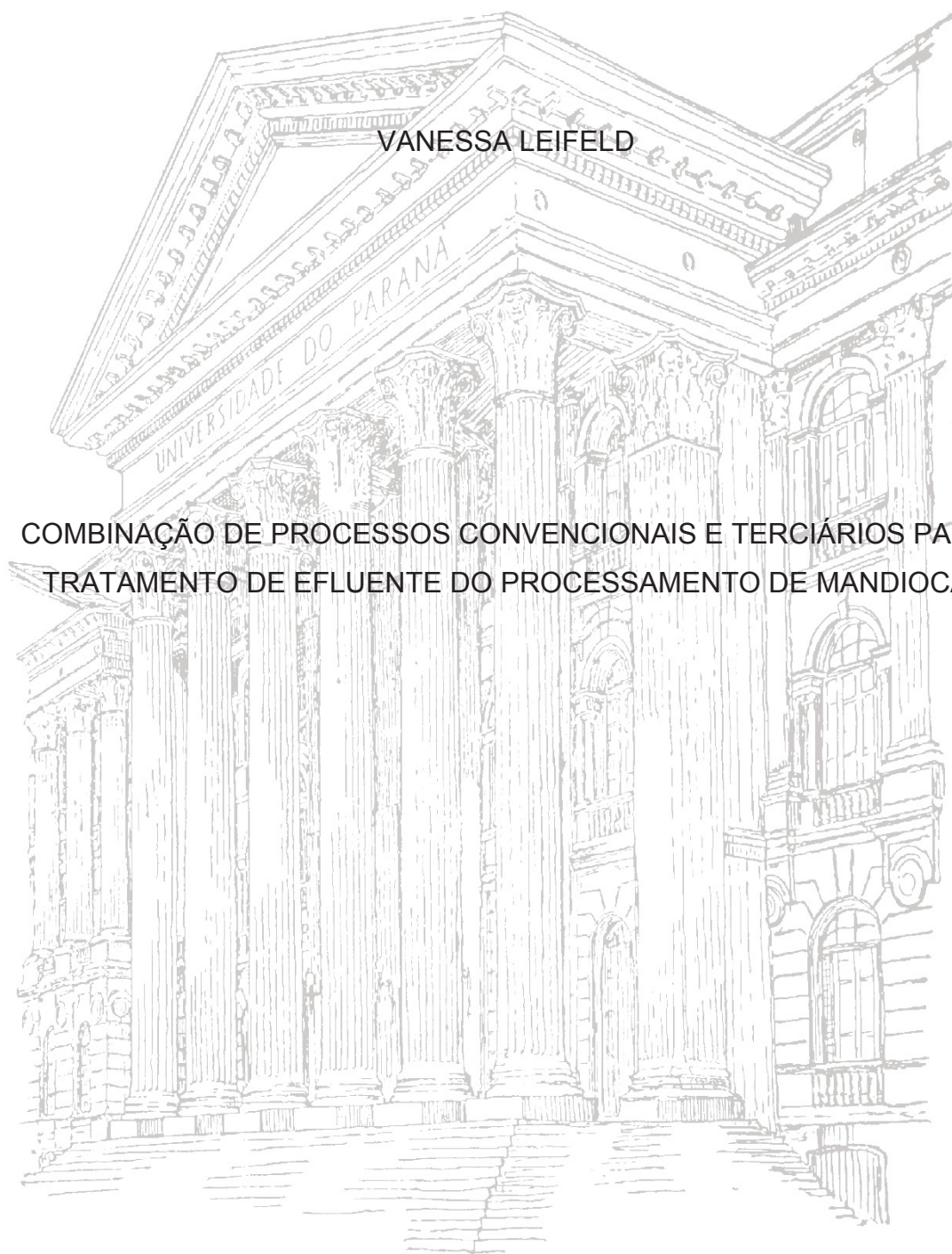


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VANESSA LEIFELD

COMBINAÇÃO DE PROCESSOS CONVENCIONAIS E TERCIÁRIOS PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE MANDIOCA



CURITIBA

2018

VANESSA LEIFELD

COMBINAÇÃO DE PROCESSOS CONVENCIONAIS E TERCIÁRIOS PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE MANDIOCA

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos

Orientadora: Prof^a. Dra. Luciana Igarashi Mafra

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L527c

Leifeld, Vanessa

Combinação de processos convencionais e terciários para tratamento de efluente do processamento de mandioca / Vanessa Leifeld. – Curitiba, 2018.

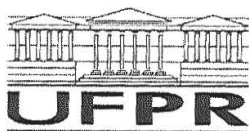
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2018.

Orientadora: Luciana Igarashi Mafra . -

1. Coagulação. 2. Ozônio. 3. Mandioca I. Universidade Federal do Paraná. II. Mafra, Luciana Igarashi. III. Título.

CDD: 664.23

Bibliotecária: Vanusa Maciel - CRB - 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

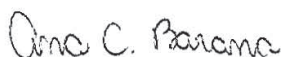
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **VANESSA LEIFELD** intitulada: **Combinação de Processos Convencionais e Terciários para Tratamento de Efluente do Processamento de Mandioca.**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 28 de Setembro de 2018.


LUCIANA IGARASHI MAFRA
Presidente da Banca Examinadora


ANA CLAUDIA BARANA
Avaliador Externo


FABIANE HAMERSKI
Avaliador Externo


MARCOS ROGÉRIO MAFRA
Avaliador Interno


JOÃO LUIZ ANDREOTTI DAGOSTIN
Avaliador Externo

Aos meus pais Rui e Nadir, e ao meu grande amor Jorge

Dedico

AGRADECIMENTOS

À prof.^a Dra. Luciana Igarashi Mafra, pela orientação, por se dispor a trilhar novos caminhos na área de pesquisa e compreender meus maus momentos, sempre trabalhando com muito respeito, amabilidade e competência.

Aos membros da banca Drs. Ana Cláudia Barana, João Luiz Andreotti Dagostin, Marcos Mafra e Fabiane Hamerski, pela disponibilidade em participar da avaliação e contribuição no enriquecimento do trabalho.

Ao Thiago Atsushi Takashina, que desde meu primeiro dia no laboratório se dispôs a me ajudar, muitas discussões sobre tratamento de efluentes, POA's, permitiu que acompanhasse suas metodologias... Enfim, uma amizade bastante construtiva, de muito aprendizado e risadas também.

A Julia Cristina Zeni e Gabriela Leon, alunas de iniciação científica, pelo empenho na realização de experimentos e por sempre demonstrarem pró-atividade nas diversas etapas do trabalho.

À Danielle Wisniewski Zelinski, pelas contribuições em laboratório, discussões, e muito mais que pelo profissionalismo, pela amizade e dedicação. É como uma mãe para todos do Latos!

À Sheila Slobodzian, que além do suporte técnico em grande parte do tempo que estive no Latos, tornou-se uma grande amiga.

À Tâmis Pires, pela amizade que transcende o âmbito profissional, por estar sempre comigo e me ajudar na execução de várias atividades do doutorado, a manter minha sanidade e sentir-me querida por alguém no ambiente de trabalho.

À prof.^a Dra. Josmaria Lopes de Moraes, por ter se empenhado tanto nas contribuições relativas ao lodo ativado, e por me elevar em momentos de cansaço e desânimo.

À Ellis Marina Szabo, por ajudar imensamente no estabelecimento da metodologia de incubação de *Artemia salina*, discussões sobre ecotoxicidade, além de ser uma pessoa maravilhosa!

Aos colegas do Latos, desde a “geração” 2014 até agora, com pessoas formidáveis e que me acolheram tão bem e me socorreram nos tantos momentos de fraqueza.

Ao LABEAM/UFPR, em especial à técnica Luciane, pelo empréstimo de reagentes, equipamentos, além de contribuição na execução de análises.

À empresa Amidos Pasquini, particularmente a eng^a Michele C. R. Gomes, pelo fornecimento de matéria-prima ao estudo.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – UFPR, pelos ensinamentos e pela oportunidade.

À UFPR, por toda estrutura para execução do projeto e além disso, por eu contar com suporte de profissionais de atenção à saúde mental, visando o bem-estar dos alunos e permitindo que eu pudesse concluir esta etapa de uma forma menos sofrida.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida.

Hipocrisia seria se eu afirmasse que uma tese é feita somente pela ajuda de pessoas da academia. Existem inúmeros elementos que também nos permeiam e são dignos do meu reconhecimento:

A Deus, por não permitir que fraquejasse, quando nada ou ninguém podia me consolar.

Aos meus pais, Rui e Nadir, os quais foram a razão de ter persistido tanto nessa caminhada, pelos pensamentos positivos e incentivo.

Ao meu amado Jorge, quem mais acreditou em mim. Ajudou a comprar livros, pagar congressos, taxas de artigos, nem sequer sendo da área acadêmica. Foi capaz de me acalmar nas crises, perdoou minhas ausências e minha mudança de comportamento nessa fase. Sua sensibilidade e amor foram fundamentais para eu conseguir chegar até aqui!

Às minhas irmãs, Fabiana e Michelle, por sempre torcerem pelo meu sucesso.

Às minhas amigas de doutorado e divisão de apartamento em Curitiba, Michele e Tatiane, pela paciência, acolhimento, divertimento, estudos e tantos momentos bons, e mesmo os ruins, pelos quais saí fortalecida porque neles estavam presentes.

Aos meus amigos de longa data, Sheila, Robson, Rodrigo e Alfonso, doutorandos e doutor, que compartilhavam das minhas angústias e davam palavras de conforto e entusiasmo para concluir mais esta etapa de minha vida.

Aqueles que hoje encontram-se mais distantes, amigos, professores, e mal sabem que incentivaram grandemente minhas buscas incessantes pelo conhecimento.

Agradeço a todos profundamente, pois “nenhum dever é mais importante do que a gratidão” - Cícero.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

RESUMO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma raiz tuberosa consumida por mais de 700 milhões de pessoas pelo mundo, cozida, processada industrialmente ou na forma de insumos. Quando utilizada para produção de farinha e na extração/purificação de amido, gera resíduos líquidos que consistem na água de lavagem e prensagem das raízes, efluente conhecido como manipueira que, além de ser gerado em grande volume, contém alta carga orgânica, representando um passivo ambiental. Assim, este trabalho teve como objetivo reduzir a carga orgânica da manipueira com a combinação de processos convencionais de tratamento de efluentes (coagulação/floculação e sistema de lodo ativado) à métodos de tratamento terciário (sistemas baseados em ozônio, reações de Fenton e suas derivações, adsorção). O efluente foi inicialmente caracterizado e passou por tratamento de coagulação/floculação sob diferentes concentrações de agente coagulante (FeCl_3) e condições de pH. A partir da melhor condição (maior remoção em Demanda Química de Oxigênio - DQO, obtida em 1200 mg L⁻¹ de FeCl_3 em pH 6,0), os demais tratamentos foram aplicados. Visando a redução da carga orgânica inicial, foi testado o sistema de lodo ativado, atingindo remoções superiores a 50% em DQO. Ao se aplicar os processos sequenciais baseados em ozônio (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), foi observado o potencial das reações para a degradação da matéria orgânica, especialmente dos compostos que fornecem cor e turbidez aos efluentes, verificados por meio da avaliação dos espectros de absorção. Resultados satisfatórios também foram obtidos na aplicação de processo tipo Fenton e foto-Fenton. Neste caso, a inclusão da radiação UV aumentou a viabilidade das reações de tipo Fenton, suplementando o meio reacional com radicais hidroxila, verificados pelos testes com o sequestrante t-butanol, reduzindo a turbidez e DQO. Este tipo de reação tem extrema relevância, pois a adição de catalisador é evitada, sendo um processo mais econômico, além de gerar menor quantidade de lodo residual de sais de ferro e redução do teor de metal no efluente tratado. No estudo com as reações clássicas de Fenton, no entanto, não foram obtidas respostas analíticas efetivas para o tratamento de manipueira. No fenômeno de adsorção, foram verificadas altas velocidades de reação, com importantes remoções em DQO, turbidez e cianeto - componente de alta toxicidade em que se atribui baixas eficiências nos sistemas de tratamentos utilizados pelas indústrias. Em relação a toxicidade aguda sobre o organismo teste *Artemia salina*, pode-se afirmar que os processos em que resultaram em amostras com baixa ou moderada toxicidade foram os combinados com ozônio e adsorção. A partir das respostas analíticas e pela qualidade final resultante dos processos convencionais e terciários combinados investigados para remediação da manipueira, sugere-se a utilização do efluente tratado como água de reuso industrial, como fluido para refrigeração, aquecimento e para limpeza de instalações.

Palavras-chave: coagulação, efluente agroindustrial, Fenton, lodo ativado, ozônio, processos oxidativos avançados

ABSTRACT

Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) is a tuberous root consumed by more than 700 million people throughout the world, cooked, processed or in the form of inputs. When used for flour production and in the extraction/purification of starch, it generates liquid residues consisting of washing and pressing water of the roots, wastewater known as “manipueira” which, in addition to being generated in large volume, contains high organic load, representing an environmental liability. Thus, this research aims to reduce the organic load of the manipueira with the combination of conventional processes of effluents treatment (coagulation/flocculation and activated sludge system) to tertiary treatment methods (ozone based systems, Fenton reactions and their derivations, adsorption). Wastewater was initially characterized and submitted to coagulation/flocculation treatment under different concentrations of coagulating agent (FeCl_3) and pH conditions. From the best condition (highest removal in Chemical Oxygen Demand - COD, obtained in 1200 mg L^{-1} of FeCl_3 at pH 6.0), the other treatments were applied. In order to reduce the initial organic load, activated sludge system was tested, reaching removals of more than 50% in COD. Applying sequential ozone-based processes (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), it was observed the potential of reactions for degradation of organic matter, especially of the compounds that provide color and turbidity to the effluent, verified through the evaluation of absorption spectra. Satisfactory results were also obtained in the application of Fenton and photo-Fenton like processes. In this case, the inclusion of UV radiation increased the viability of the Fenton-like reactions, supplementing the reaction medium with hydroxyl radicals, verified by the tests with the tert-butanol sequestrant, improving turbidity and COD removals. This type of reaction has extreme relevance, because the addition of catalyst is avoided, being an economical process, besides generating less amount of residual sludge of iron salts and reduction of the metal content in treated effluent. In the study with classical Fenton reactions, however, no effective analytical responses were obtained for manipueira treatment. In the adsorption phenomena, high reaction rates were observed, with important removals in COD, turbidity and cyanide - a high toxicity component in which low efficiencies were attributed to the treatment systems used by the industries. In relation to the acute toxicity of *Artemia salina* test organism, it can be stated that the processes that resulted in samples with low or moderate toxicity were those combined with ozone and adsorption. From the analytical responses and the final quality resulting from the combined conventional and tertiary processes investigated for remediation of the manipueira, it is suggested to use the treated wastewater as industrial reuse water, as a fluid for cooling, heating and cleaning of facilities.

Keywords: coagulation, agro-food wastewater, Fenton, activated sludge, ozone, advanced oxidation processes

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DE FARINHA E FÉCULA DE MANDIOCA E OS RESPECTIVOS BALANÇOS DE MASSA	23
FIGURA 2 - DEGRADAÇÃO DA LINAMARINA	27
FIGURA 3 - FENÔMENO DA COAGULAÇÃO EM NÍVEL MICROSCÓPICO	37
FIGURA 4 - ESQUEMA DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	48
FIGURA 5 - ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS DE MANIPUEIRA	54
FIGURA 6 - SISTEMAS DE REATORES SBR PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO. AO LADO ESQUERDO, COM ADIÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ E AO LADO DIREITO SEM CARVÃO	56
FIGURA 7 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE ACLIMATAÇÃO DO LODO SANITÁRIO EM MANIPUEIRA	57
FIGURA 8 - AVALIAÇÃO DA RAZÃO DE SEDIMENTABILIDADE DO LODO APÓS 30 MINUTOS DE SEDIMENTAÇÃO	58
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE OZONIZAÇÃO. 1: AGITADOR MAGNÉTICO; 2: COLETOR DE AMOSTRA; 3: DISPERSOR DE O ₃ ; 4 E 5: ENTRADA/SAÍDA DE ÁGUA DO BANHO TERMOSTÁTICO; 6: ENTRADA DE GÁS O ₃ ; 7: SAÍDA DE O ₃ RESIDUAL DO REATOR.....	59
FIGURA 10 - JAR TEST UTILIZADO COM 6 EXPERIMENTOS SIMULTÂNEOS DIFERENTES.....	60
FIGURA 11 - PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE DQO EM FUNÇÃO DO pH EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FeCl ₃ NA COAGULAÇÃO DE MANIPUEIRA	67
FIGURA 12 - PORCENTAGEM DE REDUÇÃO DOS PARÂMETROS DQO, TURBIDEZ, FÓSFORO E SÓLIDOS TOTAIS EM MANIPUEIRA APÓS COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.....	68
FIGURA 13- (A) LODO JOVEM; FLOCOS MAIORES E COMPACTOS. AMPLIAÇÃO 40X. (B) COMPARAÇÃO COM A LITERATURA DOS FLOCOS BEM DEFINIDOS DE SISTEMA DE LODO ATIVADO EM REATOR HÍBRIDO EM BATELADAS SEQUENCIAIS, AMPLIAÇÃO 100X.....	70
FIGURA 14 - CILIADO LIVRE. AMPLIAÇÃO 100X.....	70
FIGURA 15 - LODO COM IDADE AVANÇADA. DESTAQUE PARA PRESENÇA DE NEMATOIDE. AMPLIAÇÃO 20X.....	70
FIGURA 16 - APARÊNCIA DO EFLUENTE NA SAÍDA DOS REATORES BIOLÓGICOS.....	72
FIGURA 17 - VARIAÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE MANIPUEIRA 800 A 200 nm EM pH 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 E 10,0	72
FIGURA 18 - EVOLUÇÃO DO DECAIMENTO DA ABSORBÂNCIA EM 393 NM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NOS DIFERENTES SISTEMAS DE OZONIZAÇÃO (O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /UV/H ₂ O ₂ EM 100, 500 E 1000 MG L ⁻¹). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS).....	75

FIGURA 19 - APARÊNCIA DO EFLUENTE ESTUDADO (A) EFLUENTE BRUTO (B) EFLUENTE APÓS A ETAPA DE COAGULAÇÃO (C) EFLUENTE APÓS COAGULAÇÃO + O ₃ /UV/H ₂ O ₂ 1000 mg L ⁻¹	79
FIGURA 20 - PORCENTAGEM DE IMOBILIDADE DE ARTEMIA SALINA EM MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO, PÓS-COAGULAÇÃO, PÓS-TRATAMENTOS TERCIÁRIOS (O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /UV/H ₂ O ₂) E CONTROLE NEGATIVO	80
FIGURA 21 - REDUÇÃO (EM %) DOS PARÂMETROS DQO, TURBIDEZ E ABSORBÂNCIA A 393 NM NOS TRATAMENTOS DE OZONIZAÇÃO NAS CONDIÇÕES 1) pH 3,0, [O ₃] 10%; 2) pH 9,0, [O ₃] 10%; 3) pH 3,0, [O ₃] 50%; 4) pH 9,0, [O ₃] 50%; 5) pH 6,0, [O ₃] 30%	83
FIGURA 22 - REDUÇÃO (EM %) DOS PARÂMETROS DQO, TURBIDEZ E ABSORBÂNCIA A 393 NM NOS TRATAMENTOS DE O ₃ /H ₂ O ₂ NAS CONDIÇÕES 1) [O ₃] 10% [H ₂ O ₂] 500 PPM; 2) [O ₃] 50% [H ₂ O ₂] 500 PPM; 3) [O ₃] 10% [H ₂ O ₂] 1000 PPM; 4) [O ₃] 50% [H ₂ O ₂] 1000 PPM; 5) [O ₃] 30% [H ₂ O ₂] 750 PPM	84
FIGURA 23 - REDUÇÃO DE DQO DURANTE A OZONIZAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH E CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO (O ₂ /O ₃). C/C ₀ REPRESENTA A DQO INICIAL (C ₀) E A DQO DO EFLUENTE APÓS OZONIZAÇÃO NO TEMPO T (C)	85
FIGURA 24 - REDUÇÃO DE DQO DURANTE O PROCESSO O ₃ /H ₂ O ₂ EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, pH = 6,0. C/C ₀ REPRESENTA A DQO INICIAL (C ₀) E A DQO DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (C).....	85
FIGURA 25 - REDUÇÃO DE TURBIDEZ DURANTE O PROCESSO OZONIZAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH E CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO (O ₂ /O ₃). C/C ₀ REPRESENTA A TURBIDEZ INICIAL (C ₀) E A TURBIDEZ DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (C). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS)	86
FIGURA 26 - REDUÇÃO DE TURBIDEZ DURANTE O PROCESSO O ₃ /H ₂ O ₂ EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, pH = 6,0. C/C ₀ REPRESENTA A TURBIDEZ INICIAL (C ₀) E A TURBIDEZ DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (C). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS).....	87
FIGURA 27 - REMOÇÃO DE ABSORBÂNCIA DURANTE O PROCESSO OZONIZAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH E CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO. A/A ₀ REPRESENTA A ABSORBÂNCIA INICIAL (A ₀) E A ABSORBÂNCIA DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (A). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS).....	89
FIGURA 28 - REMOÇÃO DE ABSORBÂNCIA DURANTE O PROCESSO O ₃ /H ₂ O ₂ EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, pH = 6,0. A/A ₀ REPRESENTA A ABSORBÂNCIA INICIAL (A ₀) E A ABSORBÂNCIA DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (A). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS).....	89

FIGURA 29 - PORCENTAGEM DE IMOBILIDADE DE ARTEMIA SALINA EM MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO, PÓS-COAGULAÇÃO, PÓS-COAGULAÇÃO + TERCÍARIOS E CONTROLE NEGATIVO.....	91
FIGURA 30 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA (A) pH 3,2; [H ₂ O ₂] =15 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =60 mg L ⁻¹ ; (B) pH 3,2; [H ₂ O ₂] =20 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =300 mg L ⁻¹ ; (C) pH 3,0; [H ₂ O ₂] =10 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =300 mg L ⁻¹ ; (D) pH 2,8; [H ₂ O ₂] =20 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =180 mg L ⁻¹ ; (E) pH 2,8; [H ₂ O ₂] =15 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =300 mg L ⁻¹ ; (F) pH 3,0; [H ₂ O ₂] =20 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =60 mg L ⁻¹	93
FIGURA 31 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA (G) pH 3,0; [H ₂ O ₂] =15 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =180 mg L ⁻¹ ; (H) pH 3,2; [H ₂ O ₂] =10 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =180 mg L ⁻¹ ; (I) pH 2,8; [H ₂ O ₂] =10 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =60 mg L ⁻¹ ; (J) pH 3,0; [H ₂ O ₂] =15 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =180 mg L ⁻¹ ; (K) pH 3,0; [H ₂ O ₂] =15 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =180 mg L ⁻¹ ; (L) pH 3,0; [H ₂ O ₂] =15 g L ⁻¹ E [Fe ²⁺] =180 mg L ⁻¹	94
FIGURA 32 - REMOÇÃO DE TURBIDEZ PELO PROCESSO TIPO FENTON EM DIFERENTES DOSAGENS DE H ₂ O ₂ (1000, 3000 E 5000 mg L ⁻¹) EM pH 3,0. VALORES DE C/C ₀ REPRESENTAM OS VALORES DE TURBIDEZ INICIAL (C ₀) E APÓS TRATAMENTO (C) DA MANIPUEIRA.....	96
FIGURA 33 - REMOÇÃO DE TURBIDEZ PELO PROCESSO TIPO FOTO-FENTON EM DIFERENTES DOSAGENS DE H ₂ O ₂ (1000, 3000 E 5000 mg L ⁻¹) EM pH 3,0...	97
FIGURA 34 - DECAIMENTO DA ABSORBÂNCIA A 393 NM EM 120 MINUTOS PELA REAÇÃO TIPO FENTON. A/A ₀ REPRESENTAM OS VALORES DE ABSORBÂNCIA INICIAL (A ₀) E APÓS TRATAMENTO APÓS DETERMINADO TEMPO (A)	99
FIGURA 35 - DECAIMENTO DA ABSORBÂNCIA A 393 NM EM 120 MINUTOS PELA REAÇÃO TIPO FOTO-FENTON	99
FIGURA 36 - EFEITO DA ADIÇÃO DE T-BUTANOL 1 mol L ⁻¹ DURANTE TRATAMENTO DE MANIPUEIRA VIA REAÇÃO TIPO FOTO-FENTON NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 350-400 nm.....	101
FIGURA 37 - PORCENTAGEM DE IMOBILIDADE DE ARTEMIA SALINA EM MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO, PÓS-COAGULAÇÃO, PÓS-TRATAMENTOS TERCÍARIOS (TIPO FENTON) E CONTROLE NEGATIVO	104
FIGURA 38 - DECAIMENTO DA TURBIDEZ (NTU) NO DECORRER DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO GRANULADO EM DIFERENTES MASSAS (g) E T = 25 °C	106
FIGURA 39 - DECAIMENTO DA DQO (mgO ₂ L ⁻¹) NO DECORRER DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO GRANULADO EM DIFERENTES MASSAS (g) E T = 25 °C	106
FIGURA 40 - DECAIMENTO DA TURBIDEZ (NTU) NO DECORRER DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO EM DIFERENTES MASSAS (g) E T = 25 °C	107
FIGURA 41 - DECAIMENTO DA DQO (mgO ₂ L ⁻¹) NO DECORRER DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO EM DIFERENTES MASSAS (g) E T = 25 °C	107
FIGURA 42 - VARIAÇÃO DO PARÂMETRO TURBIDEZ NA ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO (NT) E PREVIAMENTE TRATADA POR LODO ATIVADO (B) EM CARVÃO ATIVO GRANULADO (0,1 g) E PULVERIZADO (0,5 g) EM T = 25, 35 E 45 °C	108

FIGURA 43 - VARIAÇÃO DO PARÂMETRO DQO NA ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO (NT) E PREVIAMENTE TRATADA POR LODO ATIVADO (B) EM CARVÃO ATIVADO GRANULADO (0,1 g) E PULVERIZADO (0,5 g) EM T = 25, 35 E 45 °C	109
FIGURA 44 - VARIAÇÃO DO PARÂMETRO CIANETO NA ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO (NT) E PREVIAMENTE TRATADA POR LODO ATIVADO (B) EM CARVÃO ATIVADO GRANULADO (0,1 g) E PULVERIZADO (0,5 g) EM T = 25, 35 E 45 °C	109
FIGURA 45 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA (EM TERMOS DE DQO) EM CARVÃO ATIVADO GRANULADO E EM PÓ.....	111
FIGURA 46 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA (EM TERMOS DE TURBIDEZ) EM CARVÃO ATIVADO GRANULADO E EM PÓ.....	111
FIGURA 47 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA (EM TERMOS DE CIANETO LIVRE) EM CARVÃO ATIVADO GRANULADO E EM PÓ	112
FIGURA 48 - APARÊNCIA DO EFLUENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA: APÓS A ADIÇÃO DE 0,5 g DE CARVÃO EM PÓ, EM 5 E 10 MIN DE COLETA NA ADSORÇÃO DA MANIPUEIRA.....	113
FIGURA 49 - PORCENTAGEM DE IMOBILIDADE DE ARTEMIA SALINA EM MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO, PÓS-TRATAMENTO BIOLÓGICO, APÓS ADSORÇÃO EM CARVÃO GRANULADO E EM PÓ. CONTROLE NEGATIVO = 0%	114

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - USOS E UTILIDADES DA CULTURA DA MANDIOCA.....	21
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DA MANIPUEIRA DA PRODUÇÃO DE FARINHA DE MANDIOCA.....	25
TABELA 3 - COMPARAÇÃO DE DIFERENTES SISTEMAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO PARA TRATAMENTO DOS EFLUENTES DO BENEFICIAMENTO DA MANDIOCA.....	33
TABELA 4 - CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DE POROS	46
TABELA 5 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL EMPREGADO NOS EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO.....	55
TABELA 6 - ORDEM DOS EXPERIMENTOS NO PROCESSO FENTON.....	61
TABELA 7 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DO EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE FARINHA DE MANDIOCA	65
TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO DO LODO (RAZÃO DE SEDIMENTABILIDADE, SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS E RELAÇÃO ALIMENTO/MICROORGANISMO) NA FASE DE ACLIMATAÇÃO	69
TABELA 9 - DQO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) DA MANIPUEIRA DURANTE O TRATAMENTO EM LODO ATIVADO, SST (g L^{-1}) E RS30 (mL) FINAIS DO LODO	71
TABELA 10 - PARÂMETROS DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DOS PROCESSOS AVALIADOS	75
TABELA 11 - MÉDIA* DA CARACTERIZAÇÃO DA MANIPUEIRA PRÉ-TRATADA E TRATADA COM O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 100, 500 E 1000 mg L^{-1}	77
TABELA 12 - CE_{50} (EM $\mu\text{g mL}^{-1}$) DO EFLUENTE SEM TRATAMENTO E OZONIZADO EM 24 E 48 HORAS DE INCUBAÇÃO DA ARTEMIA SALINA	81
TABELA 13 - MÉDIAS DA PORCENTAGEM DE GERMINAÇÃO ABSOLUTA E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DAS SEMENTES DE ALFACE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO (EFLUENTE BRUTO) E TRATADA (EFLUENTE FINAL)	82
TABELA 14 - MÉDIAS* DOS VALORES DE COMPRIMENTO (cm) DAS RAÍZES E RADÍCULAS EM PRESENÇA DE MANIPUEIRA BRUTA E APÓS OZONIZAÇÃO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	82
TABELA 15 - CONSTANTES APARENTE DE REDUÇÃO DE TURBIDEZ, COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE TURBIDEZ DE MANIPUEIRA EM TRATAMENTO COM POAs BASEADOS EM OZÔNIO	88
TABELA 16 - CONSTANTES APARENTE DE REDUÇÃO DE ABSORBÂNCIA, COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE ABSORBÂNCIA DE MANIPUEIRA EM TRATAMENTO COM POAs BASEADOS EM OZÔNIO	90
TABELA 17 - CE_{50} CALCULADO (EM $\mu\text{g mL}^{-1}$) DO EFLUENTE SEM TRATAMENTO, TRATADO POR COAGULAÇÃO E PELAS REAÇÕES BASEADAS EM OZÔNIO EM 24 E 48 HORAS DE INCUBAÇÃO DA ARTEMIA SALINA	92

TABELA 18 - CONSTANTES APARENTE DE TURBIDEZ, COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE TURBIDEZ DE MANIPUEIRA EM TRATAMENTO TIPO FOTO-FENTON. a E b SÃO PARÂMETROS ADIMENSIONAIS.....	98
TABELA 19 - CARACTERÍSTICAS FINAIS DA MANIPUEIRA APÓS TRATAMENTOS TIPO FENTON. CONDIÇÕES: pH 3,0, CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 DE 5000 mg L^{-1} , TEMPO DE REAÇÃO DE 120 MINUTOS	102
TABELA 20 - MUDANÇAS NOS VALORES DE DQO ($\text{mgO}_2\text{ L}^{-1}$) DURANTE OS TRATAMENTOS BASEADOS NAS REAÇÕES DE FENTON	102
TABELA 21 - CE_{50} CALCULADO (EM $\mu\text{g mL}^{-1}$) DO EFLUENTE SEM TRATAMENTO, TRATADO POR COAGULAÇÃO E PELAS REAÇÕES TIPO FENTON EM 24 E 48 HORAS DE INCUBAÇÃO DA ARTEMIA SALINA	104
TABELA 22 - DADOS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA EM CARVÃO GRANULADO ($0,1\text{g T} = 35\text{ }^\circ\text{C}$) E EM PÓ ($0,5\text{ g, T} = 25\text{ }^\circ\text{C}$).....	112
TABELA 23 - CE_{50} CALCULADO (EM $\mu\text{g mL}^{-1}$) DO EFLUENTE SEM TRATAMENTO, TRATADO POR SISTEMA BIOLÓGICO, APÓS ADSORÇÃO EM CARVÃO GRANULADO E EM PÓ.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A/A_0	Relação $\text{absorbância}_{\text{tempo}(t)}/\text{absorbância}_{\text{inicial}}$
CE_{50}	Concentração efetiva
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Fe^{2+}	Íon ferroso
Fe^{3+}	Íon férrico
$FeCl_3$	Cloreto férrico
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
O_3	Ozônio gasoso
POA	Processos Oxidativos Avançados
pH	Potencial hidrogeniônico
UV	Radiação ultravioleta
$\bullet OH$	Radical hidroxila

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 A MANDIOCA E SUA REPRESENTATIVIDADE NO RAMO ALIMENTÍCIO	20
3.2 BENEFICIAMENTO DA MANDIOCA	22
3.3 PROCESSAMENTO DE MANDIOCA E A PROBLEMÁTICA DO DESCARTE DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS	25
3.3.1 Linamarina	26
3.4 USOS ALTERNATIVOS DA MANIPUEIRA	28
3.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES NO PROCESSAMENTO DE MANDIOCA	32
3.6 TRATAMENTO PRIMÁRIO DE EFLUENTES: COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	36
3.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	39
3.7.1 Ozonização	41
3.7.2 Fenton e foto-Fenton	43
3.7.3 Formação de intermediários de reação e toxicidade	44
3.8 ADSORÇÃO	45
4. MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1 ESTRATÉGIA PARA TRATAMENTOS SEQUENCIAIS DA MANIPUEIRA	48
4.2 MANIPUEIRA	49
4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA	49
4.3.1 Composição química da manipueira	49
4.3.2 Tratamento físico-químico: coagulação/floculação	54
4.3.3 Tratamento biológico: sistema de lodo ativado	55
4.3.4 Tratamento terciário I: processos oxidativos avançados	58
4.3.5 Tratamento terciário II: Adsorção	62
4.3.6 Testes ecotoxicológicos	63
4.3.7 Teste de inibição de radicais $\bullet\text{OH}$	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO EFLUENTE	65
5.2 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	66

5.3	SISTEMA DE LODO ATIVADO.....	68
5.4	O ₃ , O ₃ /UV E O ₃ /UV/H ₂ O ₂	72
5.4.1	Modelo cinético da variação na absorbância de manipueira após ozonização.....	72
5.4.2	Ecotoxicidade: <i>Artemia salina</i> e <i>Lactuca sativa</i>	79
5.5	O ₃ E O ₃ /H ₂ O ₂	83
5.5.1	Decaimento dos parâmetros DQO, turbidez e absorbância.....	83
5.5.2	Ecotoxicidade em <i>Artemia salina</i>	91
5.6	REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON.....	93
5.7	REAÇÕES TIPO-FENTON	95
5.7.1	Decaimento da turbidez pelos processos tipo Fenton e foto-Fenton.....	95
5.7.2	Decaimento da absorbância pelos processos tipo Fenton e foto-Fenton	98
5.7.3	Inibição do radical hidroxila na reação tipo Fenton.....	100
5.7.4	Efeito das reações tipo Fenton nas características finais do efluente .	101
5.7.5	Toxicidade aguda	103
5.8	ADSORÇÃO.....	105
5.8.1	Influência da massa de carvão ativado na redução de DQO e turbidez	105
5.8.2	Influência da temperatura na adsorção de manipueira.....	108
5.8.3	Cinética de adsorção da manipueira: DQO, turbidez e cianeto livre....	110
5.8.4	Avaliação de ecotoxicidade de manipueira após adsorção	113
6.	CONCLUSÃO	116
	REFERÊNCIAS	119

1. INTRODUÇÃO

A mandioca é a raiz tuberosa mais importante das regiões tropicais e subtropicais do mundo, sendo a terceira fonte de carboidratos mais representativa (atrás somente do arroz e milho) (VIANA; DÜSMAN; VICENTINI, 2014). Pode ser consumida cozida e também processada como farinha e fécula, contribuindo para a alimentação de mais de 700 milhões de pessoas (SUN et al., 2012).

O processamento da mandioca dá origem a manipueira, um efluente líquido resultante da prensagem da massa ralada de raízes utilizadas para a produção de farinha e do processo de extração e purificação de fécula. Por tonelada de mandioca processada, é gerado um volume mínimo de 0,25 m³ na produção de farinha (NASU et al., 2010). Além de ser de grande aporte na indústria, contém elevada carga orgânica por sua composição em amidos, proteínas, sais e glicosídeos cianogênicos, conferindo significativa poluição ambiental quando lançado sem tratamento em corpos hídricos, com uma DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) comparável a poluição do esgoto gerado por 200 pessoas/dia (SOUZA et al., 2014).

Nestas circunstâncias, é indispensável a pesquisa focada nas técnicas de tratamento de efluentes que apresentem menor custo e maior rendimento em degradação de matéria orgânica. A combinação de processos convencionais e os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se mostram uma possível alternativa de tratamento de efluentes. Os POAs são caracterizados pela geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), em que a reação de oxidação acontece de forma rápida, não seletiva e eficiente, em temperatura e pressão atmosférica. Assim, os POA têm sido empregados por serem considerados tecnologias limpas, aumentarem a biodegradabilidade e diminuir a toxicidade de rejeitos quando aplicados como pré ou pós-tratamento, capazes de degradar compostos orgânicos dissolvidos e poluentes emergentes que não poderiam ser destruídos por métodos convencionais de tratamento (CARLOS et al., 2012; LUTTERBECK et al., 2015).

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar a remediação de efluente da produção de fécula de mandioca por combinação de processos convencionais e terciários, incluindo nestes os processos oxidativos avançados e adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral aplicar tratamentos convencionais e terciários combinados ao efluente da produção de farinha de mandioca (manipueira).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, buscou-se:

- Caracterizar o efluente proveniente de farinheira quanto a parâmetros de controle ambiental (pH, Demanda Química de Oxigênio, Carbono Orgânico Total, série de sólidos, teor de fósforo);
- Aplicar processos convencionais de tratamento de efluentes: coagulação/floculação e processo secundário de tratamento de efluentes (lodo ativado em sistema *Sequencing Batch Reactor*);
- Aplicar os processos terciários de tratamento de efluentes: os POAs ozonização e suas variantes, reações de Fenton, foto-Fenton e tipo Fenton no efluente primário (resultante da coagulação) e/ou secundário (efluente após tratamento em lodo ativado);
- Aplicar o processo da adsorção com carvão ativado no tratamento do efluente;
- Caracterizar os efluentes resultantes dos tratamentos estudados;
- Avaliar a cinética da degradação do efluente no tratamento por ozonização e adsorção;
- Avaliar o efluente tratado obtido quanto toxicidade aguda em organismo teste *Artemia salina*;
- Confrontar dados com a legislação vigente, a fim de sugerir um destino final ao resíduo obtido dos tratamentos propostos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão abordados temas que contextualizam a cultura da mandioca e seu processamento, em especial a geração da manipueira, os desafios na gestão do efluente e destinação, além do tratamento primário de coagulação e dos terciários (ozonização e combinações, reações de Fenton e adsorção) para remediação de efluentes.

3.1 A MANDIOCA E SUA REPRESENTATIVIDADE NO RAMO ALIMENTÍCIO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), da família Euphorbiaceae, é a raiz tuberosa mais importante das regiões tropicais e subtropicais do mundo, com uso no processamento industrial, na alimentação humana e animal (VIANA; DÜSMAN; VICENTINI, 2014). É originária do Brasil, região amazônica, fronteira com a Venezuela, e se constitui em alimento energético para mais de 400 milhões de pessoas no mundo, sobretudo nos países em desenvolvimento (CHISTÉ; COHEN, 2006). A espécie é cultivada em todas as regiões do país, em cerca de 2,2 milhões de hectares, com rendimento médio de 14,9 t ha⁻¹ (OLIVEIRA et al., 2012).

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO), a produção mundial de mandioca mantém-se em ritmo acelerado de crescimento, em média 281 milhões de toneladas/ano. A África lidera o ranking, ultrapassando 50% do total mundial, com destaque para a Nigéria, país que produz 37% do total do continente e 20% da parcela mundial. A Ásia tem como principais países produtores a Tailândia e a Indonésia. Na América do Sul, destaque para o Brasil, com uma produção que atingiu 22 milhões de toneladas no ano de 2017 (GROXKO, 2017).

Pelo fato de ser uma cultura originária da América do Sul, o cultivo de mandioca está presente em todos os estados brasileiros, mas tem predominância na região Nordeste, correspondendo a 35% da produção nacional. Neste âmbito, sua exploração se assemelha a da África, onde a principal finalidade da produção é o consumo humano. O clima desta região se apresenta bastante variável, com predominância de longos períodos de seca, o que dificulta o desenvolvimento de algumas culturas mais exigentes em água, favorecendo sua grande produção. Já a região Sul, além de contribuir com 24% da produção nacional, vem ampliando o seu

parque industrial para o processamento da raiz, em especial no setor de fécula. O estado do Paraná é o principal produtor, responde em média de 70% da produção agrícola na Região Sul e contribui com cerca de 70% a 75% do volume brasileiro de fécula. Atualmente, o Paraná possui 42 fecularias e aproximadamente 50 indústrias de farinha, localizadas em sua maioria nas proximidades de Paranavaí, Campo Mourão, Toledo e Umuarama (GROXKO, 2017).

Por sua versatilidade, é possível aproveitar toda a estrutura vegetal da mandioca, porém, maior importância é dada para a raiz. Na Tabela 1, são descritos os possíveis destinos desta cultura.

TABELA 1 - USOS E UTILIDADES DA CULTURA DA MANDIOCA

TABELA 1 - USOS E UTILIDADES DA CULTURA DA MANDIOCA				
Mandioca	Parte aérea	Folhas	Alimentação animal (triturada) e humana (suplemento)	
		Hastes	Alimentação animal (silagens, fenos e <i>in natura</i>)	
	Raiz	Alimentação humana	Cozidas, fritas, bolos, biscoitos, pães, tortas, rosas, cremes, pudins	
		Alimentação animal	Cruas, cozidas, desidratadas (farinhas, raspas e pellets)	
		Indústria	Amido (fécula)	Uso alimentício (amido nativo e modificado)
	Amido industrial (nativo e modificado)			Adesivos, têxtil, papel e celulose, farmacêutica, explosivos, calçados, tintas, embutidos
	Amido fermentado		Uso humano/ alimentício	Confeitarias, padarias, indústria de biscoitos, pães
	Farinhas		Consumo humano	Farinhas de mesa
				Farinha panificada
			Consumo animal	Rações balanceadas
	Raspas		Farinhas de raspas	Alimentação animal
			Consumo animal	Alimentação humana
Álcool		Combustíveis		
		Desinfetante		
		Bebidas		
		Perfumarias/Farmacêutica		

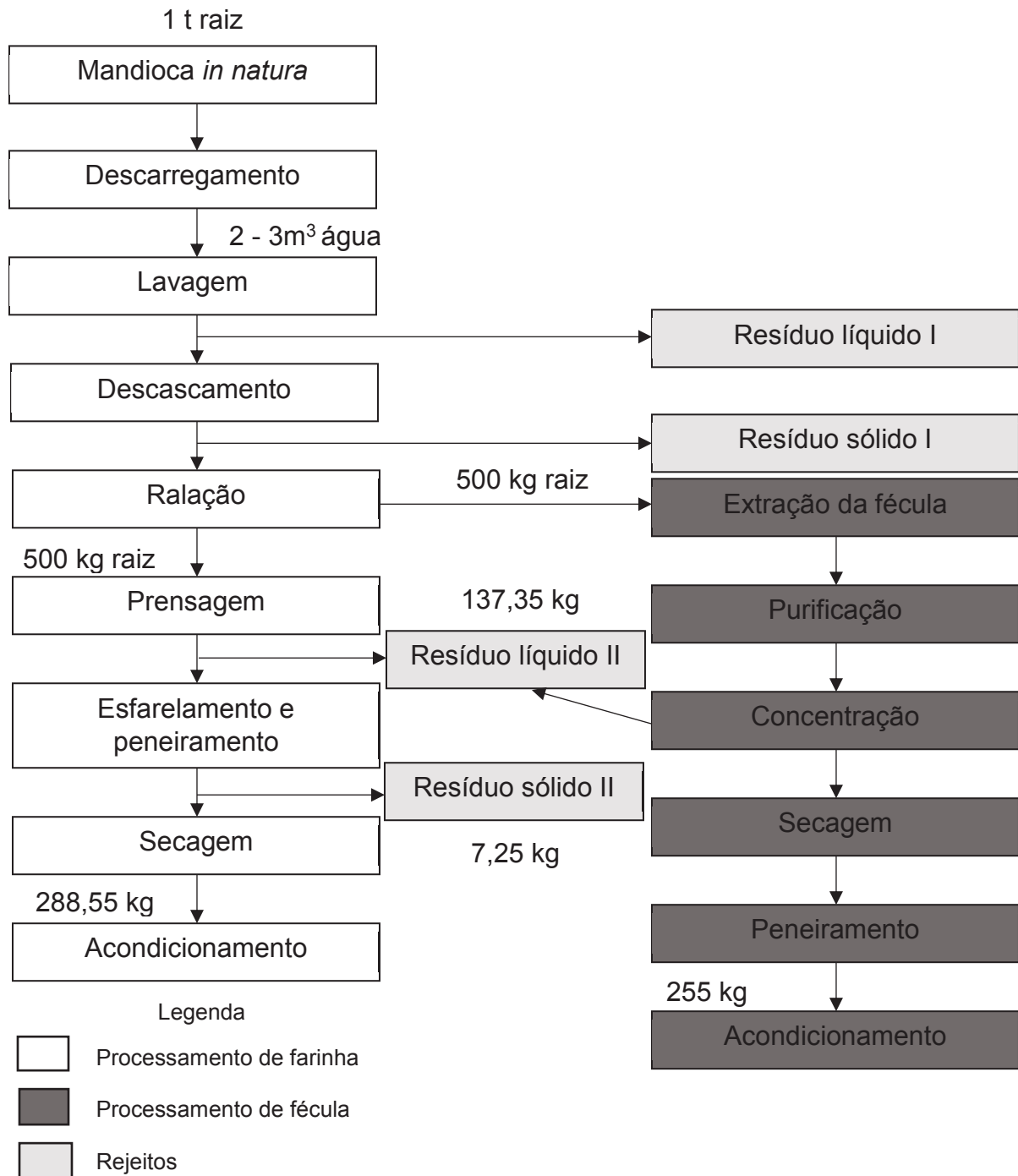
FONTE: CONAB, 2014.

Em termos quantitativos, o consumo da raiz de mandioca se dá predominantemente *in natura*, mas para fins industriais e de agregação de valor, são produzidos derivados amiláceos (amido/fécula, polvilho azedo, sagu, tapioca, modificados) e farináceos (farinha branca, torrada, biju, farofas) (AVANCINI et al., 2007; GODOY; SANTOS, 2004). Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, pela Portaria nº 554 de 1995, a farinha de mandioca é um produto obtido de raízes provenientes de plantas da Família Euphorbiaceae, gênero *Manihot*, submetidas a processo tecnológico adequado de fabricação e beneficiamento, classificando-a em grupo, subgrupo, classe e tipo, de acordo com o processo tecnológico de fabricação utilizado, sua granulometria, coloração e qualidade. Já o regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados da raiz de mandioca (BRASIL, 2005), estabelece que a fécula é o produto amiláceo extraído das raízes de mandioca, não fermentado, obtido por decantação, centrifugação ou outros processos tecnológicos adequados.

3.2 BENEFICIAMENTO DA MANDIOCA

Em geral, o processamento de farináceos de mandioca compreende as operações de pesagem, descascamento, lavagem, ralação, prensagem, esfarelamento e secagem (DEL BIANCHI, 1998), e a partir da ralação da raiz é possível obter a fécula, após as etapas de extração, secagem e peneiramento do produto (Figura 1).

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DE FARINHA E FÉCULA DE MANDIOCA E OS RESPECTIVOS BALANÇOS DE MASSA



FONTE: Adaptada de CRUZ et al., 2005.

Após a colheita e transporte até a indústria, a mandioca passa por pesagem e identificação quanto sua origem, sendo descarregada e direcionada ao depósito ou para lavadores. Na lavagem, são retirados os sólidos grosseiros vindos do campo,

ocorrendo simultaneamente a retirada das cascas; nesta fase, já ocorre a liberação dos primeiros rejeitos do beneficiamento da mandioca. A seguir, as raízes são raladas, visando diminuição do seu tamanho, o que possibilita a formação de uma massa mais uniforme para a continuidade do processo (GODOY; SANTOS, 2004). Depois de ralada, a massa pode seguir por duas etapas distintas: a produção de farinha e de fécula.

Para fabricação da farinha, a operação seguinte é a prensagem que, com o emprego de telas de pequena granulometria, retira o excesso de água do material (efluente líquido II), possibilitando uma secagem mais rápida e uniforme. Em seguida, é realizado o esfarelamento e peneiramento, em que a massa é moída para atingir a granulometria que atenda aos requisitos de produção especificados para o produto desejado, facilitando inclusive a secagem. Posteriormente, é realizada a secagem, com exposição direta ao fogo, em tachos industriais ou por meio de vapor quente. Por fim, o produto é armazenado em sacos com diferentes pesos ou a granel (GODOY; SANTOS, 2004).

No processo produtivo da fécula, a partir da ralação da mandioca, é realizada a extração, que separa o amido das porções fibrosas da raiz. Esta etapa é feita em peneiras cônicas rotativas, montadas em baterias, com a finalidade de aumentar o rendimento. O líquido que vem da extração segue para a purificação em centrífugas, onde são retiradas as frações de amido solúvel e partículas estranhas. A seguir, é realizada a concentração, também em centrífugas, ocorrendo a liberação de resíduos líquidos. O amido concentrado segue para um tanque de homogeneização para mistura constante, evitando a decantação. Depois, passa por desidratação em filtro a vácuo, atingindo uma umidade de 45%, para que seja posteriormente seco por correntes de ar quente, resultando numa umidade final de 12 a 13%. Ao final do processo, o amido tem a forma de pó e apresenta temperatura média de 58°C, e segue para um silo que irá resfriá-lo, estocá-lo temporariamente e conduzi-lo para o ensacamento (SUFRAMA, 2003).

3.3 PROCESSAMENTO DE MANDIOCA E A PROBLEMÁTICA DO DESCARTE DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS

Pode-se constatar que o processamento da mandioca gera dois tipos de resíduos: sólidos, compostos pelas partes lenhosas das raízes, pelas porções fibrosas retidas em peneiras e pelos bagaços (BHATNAGAR, 2015) e líquidos, constituídos da água de lavagem das raízes e da água de prensagem da mandioca (NASU et al., 2010). A água de prensagem é mais conhecida como manipueira, líquido de aparência leitosa, cor amarelo-clara, sendo resultante da prensagem da massa ralada das raízes de mandioca utilizadas para a produção de farinha e do processo de extração e purificação da fécula. A composição aproximada da manipueira é mostrada na Tabela 2.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DA MANIPUEIRA DA PRODUÇÃO DE FARINHA DE MANDIOCA

Parâmetros	Concentração
Sólidos totais (g L ⁻¹)	62,00
Demanda Química de Oxigênio (g L ⁻¹)	60,00
Açúcares totais (g L ⁻¹)	58,18
Açúcares redutores (g L ⁻¹)	37,96
Frutose	14,90
Glicose	22,34
Maltose	0,72
Açúcares não-redutores (g L ⁻¹)	20,22
Dextrinas	1,52
Sacarose	18,70
Nitrogênio total (g L ⁻¹)	1,60
Nitrogênio amoniacal (g L ⁻¹)	0,06
Fósforo (mg L ⁻¹)	83,30
Potássio (mg L ⁻¹)	895,00
Cálcio (mg L ⁻¹)	184,00
Magnésio (mg L ⁻¹)	173,00
Enxofre (mg L ⁻¹)	38,00
Ferro (mg L ⁻¹)	8,00
Zinco (mg L ⁻¹)	4,50
Manganês (mg L ⁻¹)	1,50
Cobre (mg L ⁻¹)	0,75
pH	5,50

FONTE: Adaptada de DAMASCENO; CEREDA; PASTORE, 1999.

Em termos de proporções, as águas de lavagem são produzidas em maior quantidade, sendo obtidas cerca de 2 m³ por tonelada de mandioca processada. Já a manipueira, para esta mesma quantidade de raízes, é gerado um volume mínimo de 0,25 m³ na produção de farinha (NASU et al., 2010). Estes efluentes, além de serem de grande aporte na indústria, contêm elevada carga orgânica, atribuída a presença de altas concentrações de carboidratos (amido, celulose, hemicelulose) (ZHANG et

al., 2016), conferindo importante poluição ambiental quando lançado sem tratamento em corpos hídricos (KUCZMAN et al., 2014). Dados da literatura apontam para efluente de farinheira valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO) na ordem de 100 g L^{-1} (FERRAZ; BRUNI; DEL BIANCHI, 2009), Carbono Orgânico Total (COT) de 2604 mg L^{-1} e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) de 11484 mg L^{-1} (FEIDEN; CEREDA, 2003), o que equivale a poluição gerada por 200 pessoas dia^{-1} (SOUZA et al., 2014).

A disposição final dos resíduos neste tipo de indústria demonstra ser um grande problema ambiental não somente pelo lançamento de efluentes; envolve, além disso, a emissão de odores desagradáveis e a poluição dos solos (ZHANG et al., 2016). No entanto, de todos os rejeitos, a manipueira é o mais poluente e tóxico, pois possui elevada carga orgânica e glicosídeos cianogênicos, metabólitos assim denominados por liberarem ácido cianídrico ao serem hidrolisados. Na mandioca, predominam os glicosídeos linamarina (90%) e lotaustralina (10%).

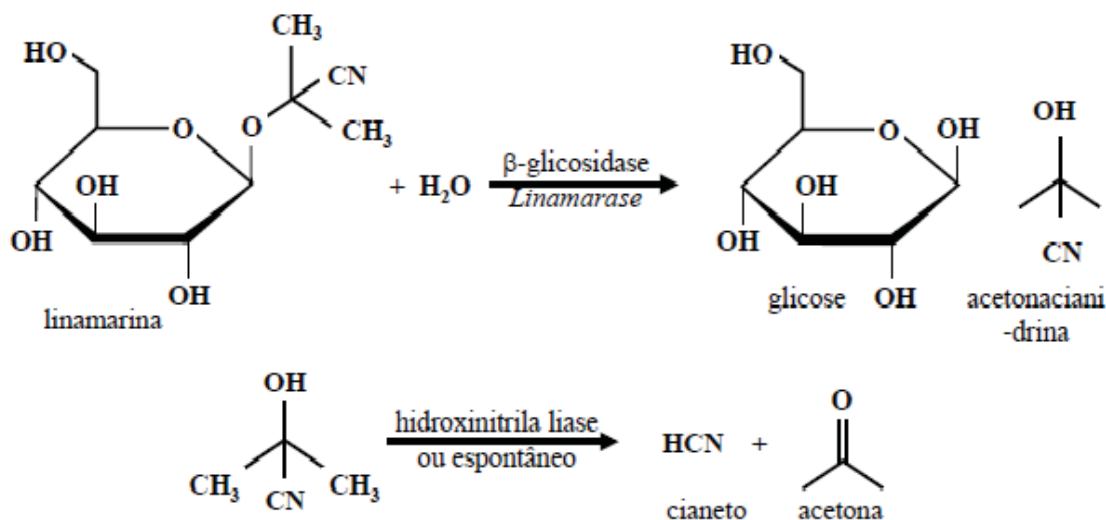
3.3.1 Linamarina

O glicosídeo cianogênico linamarina é considerado um antinutriente encontrado em todas as partes da mandioca - exceto sementes, e sua quantidade é o que diferencia as variedades popularmente conhecidas como mandioca de mesa e brava (teor de linamarina $>100 \text{ mg kg}^{-1}$ de raízes frescas descascadas) (LEBOT; KAOH, 2017). O papel biológico da linamarina está relacionado a um mecanismo de defesa contra vários fitopatógenos (MASTANJEVIĆ et al., 2018) e contra a ruptura dos tecidos vegetais ocasionadas por herbívoros (BARCELOUX, 2009).

Geralmente, o cianeto na mandioca não é detectado em condições fisiológicas. No entanto, quando ocorre a ruptura dos tecidos da raiz, durante danos mecânicos ou maceração por exemplo, inicia-se a hidrólise enzimática da linamarina por ação da linamarase, uma β -glicosidase ativa em todos os tecidos da planta onde há linamarina. Após a clivagem, são produzidos glicose e α -hidroxinitrilas que, quando catalisados por uma hidroxinitriloliase, são transformados espontaneamente em acetonacianidrina (CHISTÉ; COHEN, 2006). Esta, por sua vez, pode também decompor-se espontaneamente para produzir cianeto e acetona em $\text{pH} > 4,0$ ou temperaturas maiores que 30°C , ou ainda ser decomposta via enzima hidroxinitriloliase, neste caso

apenas nas folhas e caules de mandioca (Figura 2) (ZIDENGA; SIRITUNGA; SAYRE, 2017).

FIGURA 2 - DEGRADAÇÃO DA LINAMARINA



FONTE: FURTADO et al. (2007).

As folhas e raízes de mandioca podem acumular entre 200 a 1300 mg CN kg⁻¹ de massa seca, o que excede os níveis máximos de cianeto tolerado pela Organização Mundial de Saúde, que é de 10 mg kg⁻¹; ou seja, a mandioca tem potencial tóxico para humanos, relacionado com o consumo da raiz processada inadequadamente (MONTAGNAC; DAVIS; TANUMIHARDJO, 2009). A ingestão de cianeto ou mesmo a inalação de ar por ele poluído, constitui problemas severos para a saúde.

A exposição crônica a estes compostos em doses subletais é associada a doenças neurológicas caracterizadas por alterações nas habilidades motoras e cognição (ZIDENGA; SIRITUNGA; SAYRE, 2017), por afetar estruturas cerebrais como o tálamo, o córtex piriforme, o hipotálamo e o hipocampo, envolvidos no processamento e integração de memória, nas emoções, controle de funções viscerais e habilidades olfativas (RIVADENEYRA-DOMÍNGUEZ; RODRÍGUEZ-LANDA, 2016). Doenças irreversíveis atribuídas ao consumo de mandioca e seus derivados com altas concentrações de glicosídeos cianogênicos são Konzo (uma paralisia dos membros inferiores) e neuropatia atáxica tropical – TAN (atrofia óptica e incapacidade de coordenar movimentos musculares) (GLEADOW; PEGG; BLOMSTEDT, 2016). Já a intoxicação aguda com o cianeto pode causar vômitos, taquipneia, tontura,

taquicardia, dor de cabeça, dor abdominal, diarreia, confusão mental e convulsões (PINTO-ZEVALLOS; PAREJA; AMBROGI, 2016).

Uma vez que a linamarina é solúvel em água, este composto é quase todo eliminado com a água de lavagem do beneficiamento de mandioca (CHISTÉ et al., 2010). Em consequência para o meio ambiente, a liberação deste rejeito pode levar a redução do oxigênio dissolvido, eutrofização e redução da capacidade de autodepuração dos corpos d'água, morte da fauna aquática e dos animais que consomem a água com excesso de gás cianídrico (CAMPOS et al., 2006; RAJBHANDARI; ANNACHHATRE, 2004).

A maior parte das indústrias processadoras de mandioca não possuem destino adequado para a manipueira. Em virtude disto, podem ser encontrados na literatura estudos que buscam sua valorização e/ou processos de tratamento. Destacam-se os tratamentos biológicos de efluentes, aeróbios e anaeróbios (lodo ativado, lagoas de estabilização, biodigestores) (CAMPOS et al., 2006), uso na fertirrigação, no controle de insetos, fungos e parasitas (NASU; FORMENTINI; FURLANETTO, 2015), biosurfactantes e como substrato para microrganismos na produção de moléculas de interesse (MARÓSTICA JR.; PASTORE, 2006; NITSCHKE; FERRAZ; PASTORE, 2004).

3.4 USOS ALTERNATIVOS DA MANIPUEIRA

Embora a manipueira seja um resíduo que apresenta riscos quando lançado sem tratamento no meio ambiente, a presença de nutrientes como potássio, magnésio, nitrogênio e fósforo estimula a pesquisa no âmbito agrônomo para seu uso como fertilizante em diversas atividades agrícolas (REBOUÇAS et al., 2015), por ser um material de fácil obtenção e baixo custo, possibilitando a substituição de adubos químicos industrializados (SANTOS et al., 2010). A técnica mais utilizada para esta finalidade é a fertirrigação, em que a fertilização é realizada concomitantemente à irrigação (PINTO et al., 1994).

Santos e colaboradores (2010) e Duarte e colaboradores (2012) avaliaram a utilização da manipueira como fonte de nutrientes na cultura de alface, sendo de um modo geral uma importante fonte de potássio, desde que sejam feitos ajustes nas suas dosagens para evitar diversos efeitos deletérios observados sobre a planta.

Magalhães e colaboradores (2014) estudaram a influência da aplicação da manipueira sobre alterações de atributos químicos de um solo de textura franco-argilosa e acúmulo de matéria seca em milho, observando que o rejeito promoveu uma significativa melhora nas variáveis estudadas sobre a cultura. Dantas e colaboradores (2015) também utilizaram a manipueira para investigar a influência de sua aplicação no crescimento de girassol, sendo bastante recomendada a fertirrigação para suplementação de nutrientes nesta cultura.

A prática de fertirrigação é amplamente pesquisada nas culturas de milho (BARRETO et al., 2014; CARDOSO et al., 2009; INOUE et al., 2011; RIBAS, CEREDA, VILLAS BÔAS, 2010; SARAIVA et al., 2007), mas podem ser encontradas referências sobre rendimento, entre outros produtos, de tomate (VIEITES, 1998), aveia (CABRAL et al., 2010), alface (FAVARO et al., 2011) e feijão-caupi (SCHWENGBER et al., 2010). No geral, a manipueira apresenta atributos favoráveis para uso agrícola como fonte de nutrientes às plantas, desde que hajam critérios técnicos na sua aplicação (MELO et al., 2006).

Uma possibilidade adicional ao destino da manipueira é seu uso como biopesticida. As propriedades bioquímicas do rejeito permitem sua aplicação no controle de insetos, fungos e nematoides parasitas, como alternativa ao uso de produtos químicos sintéticos para controle de pragas. A exemplo disso, Gonzaga e colaboradores (2008) exploraram sua ação inseticida sobre o pulgão-preto dos citros, *Toxoptera citricida*. Em 24 horas, houve mortalidade mínima de 10%, comprovando o potencial da manipueira para esta finalidade.

A busca de novas alternativas no controle de fitonematóides em substituição aos nematicidas convencionais estimulou a pesquisa de Nasu et al. (2010), em que foi estudado o efeito da manipueira em diferentes doses no controle de *Meloidogyne incognita*. Com o mesmo objeto de estudo, Nasu, Formentini e Furlanetto (2015) investigaram o controle de *M. incognita* em plantas de tomateiro. Mazzonetto e colaboradores (2015) avaliaram o efeito do extrato aquoso de mandioca sobre a eclosão e inativação de *M. incognita in vitro* inoculados em mudas de jiló. Concentrações acima de 10% de manipueira proporcionaram eclosão nula do nematoide, corroborando sua eficácia no controle de fitonematoides do gênero *Meloidogyne*.

As características químicas e orgânicas da manipueira possibilitam sua

utilização na agricultura para diferentes fins (NASU et al., 2010). No entanto, como verificado em todos os estudos da área, podem ocorrer danos ao solo e às plantas. Além disso, há riscos de lixiviação do íon potássio (encontrado em alta concentração no rejeito) pelas águas de chuva e irrigação, podendo contaminar tanto corpos de águas superficiais quanto subterrâneas (MELO et al., 2006). Outro agravante é que nem todas as empresas estão próximas do campo a receber a fertirrigação e/ou a aplicação de biopesticida, os custos de implantação são muito elevados, ou a prática é proibida já na liberação de licenciamentos ambientais de novos projetos (PINTO, 2008).

A bioconversão de resíduos agroindustriais é uma alternativa viável e cada vez mais estudada, visto que estes são substratos alternativos e inesgotáveis, consistindo em simultânea valorização de rejeitos e redução do seu potencial de contaminação (DAMASCENO et al., 2003; MAROSTICA JR.; PASTORE, 2006). A manipueira contém quantidades significativas de carboidratos, celulose, proteínas e nutrientes, que podem ser convertidos em uma ampla variedade de produtos (LU et al., 2009).

Geotrichum fragrans, isolado dos resíduos líquidos do beneficiamento da mandioca, é um microrganismo aeróbio, resistente ao cianeto e pode ser isolado da manipueira (DAMASCENO et al., 2003). Utilizando o resíduo como substrato, foi capaz de produzir em 72 h compostos voláteis de aroma de frutas. Em meio composto por dextrina (2,6%), maltose (1,4%), sacarose (32,1%), glicose (38,3%) e frutose (25,6%) da própria manipueira, *G. fragrans* reduziu em 40% a DQO do efluente, não sendo necessária a suplementação das fontes de carbono e nitrogênio para a produção dos compostos de aroma.

Tung e colaboradores (2004) investigaram o cultivo em batelada de *Aspergillus niger* em manipueira artificial com alto teor de sólidos suspensos, a fim de observar o crescimento do fungo e acompanhar a remoção de matéria orgânica do rejeito. É reconhecido que *A. niger* tem uma gama de enzimas capazes de metabolizar misturas complexas de compostos orgânicos inerentes aos efluentes industriais, com destaque à presença de enzimas amilolíticas, adequado para hidrólise de compostos presentes nos resíduos do processamento da mandioca. Os efeitos analisados demonstraram ter influência na produção de biomassa fúngica e na eficiência do tratamento do efluente, principalmente quando o meio foi suplementado com fontes de nitrogênio. Após 96 h de incubação e meio suplementado com sulfato de amônio, foram atingidas

remoções máximas de 87% de COT, 91% de DQO e 94% de amido.

Encontra-se na literatura estudos que empregam linhagem de *Penicillium sp.* para biotransformação de citrônolol utilizando a manipueira, visando a produção de outros compostos de aroma (MAROSTICA JR.; PASTORE, 2006). *Penicillium sp.*, além de *Aspergillus sp.* e *Fusarium oxysporum*, foram utilizados em estudo para bioconversão de R-(+)-limoneno em meios contendo manipueira, alcançando elevados rendimentos em massa celular (MAROSTICA JR.; PASTORE, 2007).

Outros produtos formados a partir do consumo de manipueira como substrato são os biosurfactantes, moléculas de caráter anfifílico com propriedades emulsificantes, detergentes e de formação de espuma (MAKKAR; CAMEOTRA; BANAT, 2011). Pode-se citar a produção de rhamnolipídeos e polihidroxialcanoatos por *Pseudomonas aeruginosa* (COSTA et al., 2009; COSTA et al., 2010), lipopeptídeo por *Bacillus subtilis* (BARROS; PONEZI; PASTORE, 2008; BARROS; QUADROS; PASTORE, 2008; NITSCHKE; FERRAZ; PASTORE, 2004) e manosilertitol por *Pseudozyma tsukubaensis* e *Bacillus sp.* (FAI et al., 2015; KRUEGER et al., 2012).

A produção de hidrogênio via fermentação em manipueira para substituição dos combustíveis fósseis convencionais e como matéria-prima em vários ramos da indústria química tem sido amplamente investigada, isto porque é possível atingir altas taxas de produção, estabilizar o efluente e reduzir custos do processo (FERREIRA ROSA et al., 2016). As bactérias do gênero *Clostridium sp.* são as mais utilizadas para esta finalidade, e proporcionam uma redução em DQO de 19 a 42% (ANDREANI et al., 2015; CAPPELLETTI et al., 2011). Culturas mistas de bactérias fototróficas (LÁZARO et al., 2015) e termofílicas (O-THONG et al., 2011) são igualmente capazes de produzir H₂, porém com menores porcentagens de remoção de matéria orgânica (1,4 a 34,2%). Como pré-tratamento da manipueira, Leaño e Babel (2012) utilizaram enzimas amilolíticas para otimização da produção de hidrogênio, atingindo alto rendimento e remoções em DQO de 40-60%. Hidrólise enzimática foi igualmente utilizada no trabalho de Virunanon e colaboradores (2013) como processo preliminar na produção de bioetanol, com rendimentos de 19,2-50,4%, demonstrando a importância da disponibilização de moléculas fermentescíveis aos microrganismos e da manipueira como promissora alternativa na produção mais limpa de biocombustíveis.

A eficiência da conversão de carboidratos complexos da manipueira em moléculas de interesse depende de fatores como via fermentativa, substrato, tipo de microrganismo e condições de cultivo (CAPPELLETTI et al., 2011). Outros pontos a serem considerados na fermentação de subprodutos é o longo tempo requerido para a produção dos compostos de interesse, baixo rendimento, necessidade de suplementação do meio para aumento da produção e de purificação ao final, o que torna oneroso esse tipo de valorização de resíduos.

3.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES NO PROCESSAMENTO DE MANDIOCA

Os tratamentos convencionais mais encontrados e estudados com efluentes líquidos do processamento de mandioca são a nível secundário (tratamento biológico), envolvendo a decomposição aeróbia e/ou anaeróbia dos seus rejeitos, devido à alta concentração de compostos orgânicos presentes na matriz (SUN et al., 2012). Os processos de tratamento biológico têm como princípio utilizar a matéria orgânica dissolvida ou em suspensão como substrato para microrganismos tais como bactérias, fungos e protozoários, que a transformam em gases, água e estimulam o crescimento de mais microrganismos. Os produtos formados devem ser mais inertes, tendo os efluentes tratados um aspecto mais claro e significativa redução da presença de microrganismos, com menor concentração de matéria orgânica (CHERNICHARO, 1997).

Há maior interesse das fecularias em estabelecer o processo biológico anaeróbio, pelo alto rendimento na geração de metano (biogás) (LARSEN et al., 2013), possibilitando seu uso no fornecimento de energia elétrica para as próprias instalações industriais, bem como ar quente para secagem de amido (KUCZMAN et al., 2014). A Tabela 3 apresenta um apanhado geral dos trabalhos encontrados para o tratamento biológico dos efluentes do beneficiamento de mandioca.

TABELA 3 - COMPARAÇÃO DE DIFERENTES SISTEMAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO PARA TRATAMENTO DOS EFLUENTES DO BENEFICIAMENTO DA MANDIOCA

PROCESSO E EFLUENTE	DBO (mg L ⁻¹)	DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	DBO _{redução} (%)	DQO _{redução} (%)	CONCLUSÕES PRINCIPAIS	REFERÊNCIA
Reator anaeróbio de leito fluidizado (<i>Anaerobic Fluidized Bed Reactor</i> – AFR) para tratar efluente da produção de farinha	-	4000	-	24	Foi investigado o efeito do Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) e a taxa de carga orgânica na produção de hidrogênio pela atividade de microrganismos anaeróbios. O rendimento em H ₂ variou de 0,13 a 1,91 mol H ₂ /mol glicose a medida em que o TRH diminuiu de 8 para 2 h. Os principais metabólitos produzidos foram etanol (1,87-100%), ácido acético (0,00-84,80%), ácido butírico (0,00-66,78%) e ácido propiônico (0,00-50,14%). Devido a presença exclusiva de microrganismos acidogênicos, foi observada baixa eficiência na remoção de DQO.	Amorim et al., 2014
Lagoas de estabilização (3 anaeróbias, 4 facultativas) com efluente da produção de fécula	4000	9500	96,4	96,3	As lagoas anaeróbias foram as que promoveram a maior redução nos valores de DQO e DBO. Remoção de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) foi inferior a 73%. Baixa remoção de NH ₄ ⁺ .	Campos et al., 2006
Filtro anaeróbio de fluxo horizontal com efluente da produção de fécula	-	11800	-	87	Produção de biogás máxima de 3,7 L L ⁻¹ d ⁻¹ e rendimento de 0,36 L g _{DQO removida} ⁻¹ , apresentando um conteúdo em CH ₄ na faixa de 69-81%. Remoção de 67% de sólidos totais. A presença de cianeto (3-5 mg L ⁻¹) não interferiu na operação do sistema.	Colin et al., 2007
Reator compartmentado (<i>Anaerobic baffled reactor</i> – ABR) com efluente da produção de farinha	-	7000	-	83	Remoção de até 92% de matéria orgânica em DQO variando de 2000 a 5000 mg L ⁻¹ TRH de 3,5 dias. Para o mesmo TRH, a eficiência caiu para 83% quando o reator foi alimentado com efluente com DQO de 7000 mg L ⁻¹ . O sistema apresentou capacidade tamponante conforme a acidez decresceu ao longo dos compartimentos, ao passo que a alcalinidade e o pH aumentaram. Houve retenção do material particulado.	Ferraz; Bruni; Del Bianchi, 2009

Tabela 3: Comparação de diferentes sistemas de tratamento biológico para tratamento dos efluentes do beneficiamento da mandioca (continuação).

Lodo ativado com efluente da produção de fécula	-	16000	-	74,5	O objetivo foi reduzir o conteúdo em cianeto, utilizando uma bactéria fixadora de nitrogênio - <i>A. vinelandii</i> . Remoções de 70-90% misturando-se a cepa com outras culturas do lodo ativado. Remoção média de ST foi de 26,1%.	Kaewkannetra et al., 2009
Reator anaeróbio de fluxo tubular horizontal de fase única com efluente da produção de fécula	-	15720	-	97	O objetivo do trabalho foi avaliar a produção de biogás com aumento de carga orgânica e volume de alimentação. As produções de biogás foram de 0,52; 0,41; 0,65 e 0,63 L L ⁻¹ r d ⁻¹ , destacando-se que o primeiro TRH avaliado foi o de 13 dias, seguido de 8,3; 6,6 e 15 dias. Do estudo, concluiu-se que, com a diminuição do TRH, ocorre maior produção de biogás por volume de reator.	Kuczman et al., 2011
Reator anaeróbio de fluxo tubular horizontal (piloto) com efluente da produção de fécula	-	668,5	-	80	O tratamento anaeróbio de manipueira no reator piloto alcançou remoções de DQO entre 67 e 88 % e a melhor produção de biogás ocorreu nos TRH's de 7, 10 e 13 dias. O pH foi mantido acima de 6,5 e relação elevada de acidez volátil/ alcalinidade total (0,82) não resultou em instabilidade no sistema, o que pode ser devido à presença do meio de suporte (peças de bambu). Maior redução de DQO e produção de biogás foram obtidos em TRH de 10 dias.	Kuczman et al., 2014
Co-digestão anaeróbia em reator de fluxo horizontal de fase única com efluente da produção de fécula	-	11370	-	95	No processo de co-digestão anaeróbia com adição de glicerina, as reduções na DQO foram na ordem de 91,54 a 98,69% para cargas orgânicas de 3,05; 9,32 e 14,83 g L ⁻¹ d ⁻¹ . A remoção de ST e SV diminuiu a medida em que se aumentou a porcentagem de glicerina adicionada ao meio, alcançando uma média de redução de 81,19 a 55,58% de ST e 90,21 a 61,45% de SV. Uma condição satisfatória em termos de remoção de matéria orgânica e produção de biogás foi obtida numa adição de 2% de glicerina ao meio.	Larsen et al., 2013

Tabela 3: Comparação de diferentes sistemas de tratamento biológico para tratamento dos efluentes do beneficiamento da mandioca (continuação).

Reatores aeróbios (lodo ativado) e combinados (anaerobiose e aerobiose) com efluente da produção de fécula	-	14866	-	>90	Tratamento com floculação, coagulação (com sais de alumínio e polieletrólitos naturais) e sedimentação, para que conteúdo de matéria orgânica no efluente do sistema mantivesse a concentração de 2000 mg L ⁻¹ e como pós-tratamento para remoção de coliformes total e fecal após o tratamento biológico. Além da remoção de DQO, foi observada remoção de cianeto, na faixa de 97-99%.	Oliveira, Reis, Nozaki, 2001
Lagoas de estabilização (total de 21 lagoas, anaeróbias e facultativas) com efluente da produção de fécula	12776	13941	98,2	96,1	Altas porcentagens de remoção, porém ainda não atendendo legislação ambiental local (Tailândia). Reduções de DQO e ST superiores a 90% e cianetos de 51% ao final da sequência de lagoas.	Rajbhandari, Annachhatre, 2004
Biodigestor <i>plug-flow</i> com efluente da produção de fécula	-	11860	-	65,5	Duas etapas: uma variando-se TRH (16,6; 13,6; 11,6 e 9,6 dias) e carga orgânica (3,1; 2,0; 2,3 e 2,9 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹), outra com TRH fixo (4 dias) e variação na carga orgânica (0,48, 0,86, 1,65 e 2,46 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹). Na primeira etapa, melhores resultados foram observados trabalhando com TRH 9,6 dias e carga orgânica 2,9 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ , obtendo-se redução de DQO, ST e SV de 60, 44 e 60%, respectivamente. Na segunda etapa, o TRH de 4 dias apresentou melhores resultados empregando-se carga orgânica de 0,86 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ , com redução de 71, 58 e 79% de DQO, ST e SV, respectivamente.	Ribas, Barana, 2003
Reator anaeróbio <i>up-flow</i> multiestágios com efluente da produção de fécula	6300	10496	-	87,9	Remoção máxima de DQO obtida com TRH de 6 h em concentração de carga orgânica de 4000 mg L ⁻¹ . O modelo cinético de segunda ordem e o modelo de Stover-Kincannon modificado foram capazes de descrever o comportamento do reator. Em análise morfológica do lodo, verificou-se que <i>Methanothrix</i> spp. e <i>Methanosarcina</i> spp. foram os microrganismos predominantes.	Sun et al., 2012

*NOTA: Valores apresentados em médias.

Ainda que sejam verificadas elevadas porcentagens de redução de DQO neste rejeito, em vista da elevada carga orgânica inicial do efluente, pode-se assumir que os tratamentos biológicos não são completamente satisfatórios, pois mantêm uma DQO acima dos padrões de lançamento permitidos por legislação, necessitando de tratamentos posteriores (RAJBHANDARI; ANNACHHATRE, 2004). No estado do Paraná, por exemplo, o padrão de lançamento estabelecido para beneficiamento de mandioca é de $350 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, determinado pela Resolução nº 70 de 2009.

Apesar de serem encontradas várias referências aos rejeitos do beneficiamento da mandioca e aos tratamentos biológicos, o destino final da manipueira ainda é incerto. Há relatos de baixa eficiência na remoção de cor (CHINWETKITVANICH; TUNTOOLVEST; PANSWAD, 2000), elevado gasto energético e excessiva produção de biomassa em sistemas aeróbios (VIDAL et al., 2000), baixa eficiência de remoção de nutrientes como nitrogênio (KAEWKANNETRA et al., 2009) e fósforo, longos tempos de retenção hidráulica, acúmulo de óleos, gorduras e graxas em anaerobiose e espaço requerido para instalação das lagoas/filtros (MARTÍN-RILO et al., 2015; MAZZUCOTELLI et al., 2014; TORKIAN; EQBALI; HASHEMIAN, 2003).

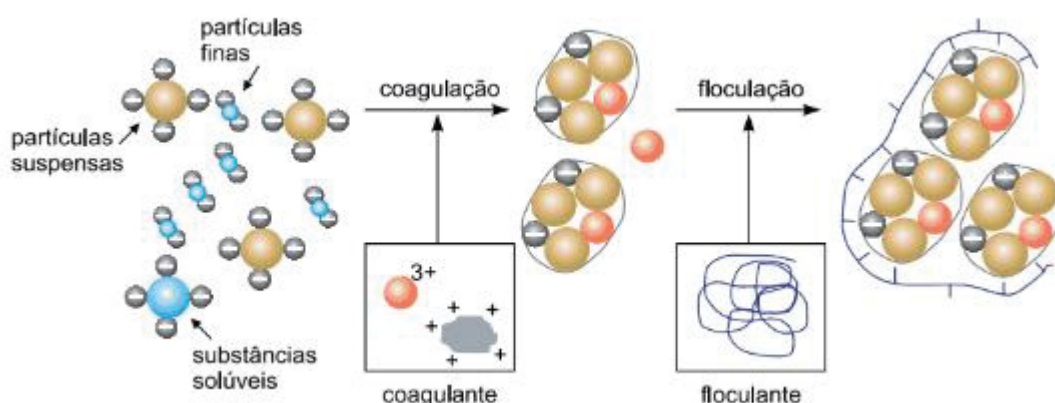
3.6 TRATAMENTO PRIMÁRIO DE EFLUENTES: COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Devido à dificuldade em se encontrar um destino final efetivo à manipueira, em que se absorva todo ou grande parte do volume gerado, assume extrema importância o estudo de técnicas de tratamento de águas e efluentes. Objetiva-se, assim, atingir padrões estabelecidos por órgãos/agências reguladoras para lançamento do efluente remediado em corpos receptores ou mesmo seu retorno como água de reuso dentro da própria indústria de beneficiamento de mandioca (BUSTILLO-LECOMPTE; MEHRVAR, 2015).

A coagulação/floculação é um processo físico-químico para o tratamento primário de efluentes. São termos usualmente empregados como sinônimos, mas o que se observa na prática são duas etapas distintas: a primeira – a coagulação, propriamente dita – envolve a adição de coagulantes químicos com a finalidade de reduzir as forças que mantêm separadas as partículas em suspensão. O fenômeno é observado com o emprego de agentes coagulantes como sulfato de alumínio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, sulfato ferroso (FeSO_4), cloreto férrico (FeCl_3) e policloreto de alumínio

(PAC). A segunda fase da coagulação – a floculação – promove colisões entre as partículas previamente desestabilizadas na coagulação, por efeito de transporte de fluido, formando partículas de maior tamanho, visíveis a olho nu: os flocos, sendo utilizados polímeros sintéticos como agentes floculantes (LIANG et al., 2016; SCHOENHALS; SENA; JOSÉ, 2006).

FIGURA 3 - FENÔMENO DA COAGULAÇÃO EM NÍVEL MICROSCÓPICO



FONTE: adaptada de <http://kurita.com.br>.

Alguns fatores que interferem na eficiência do tratamento via coagulação, entre outros, são o tempo de agitação, dose de coagulante, pH e tempo de sedimentação. A otimização dessas variáveis melhora significativamente a eficiência do processo, além da redução de custos operacionais (THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR; SHINE, 2016). Além disso, a coagulação anterior aos processos de oxidação (tratamentos terciários) demonstram ser um mecanismo crucial para remoção de poluentes, principalmente aqueles que devido sua complexidade não são facilmente tratáveis (RIAÑO; COCA; GARCÍA-GONZÁLEZ, 2014).

A combinação de processos convencionais e os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se mostram uma possível alternativa no tratamento de efluentes reais, visto os diversos trabalhos disponíveis sobre o tema. Aquino e colaboradores (2016) investigaram a combinação de coagulação e oxidação eletroquímica em tratamento de efluente têxtil. No estudo, foi possível a remoção total de turbidez e redução da toxicidade sobre *Artemia salina* em pH 5,0 e concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, além de remoção parcial de carbono orgânico total na etapa primária. O

método eletroquímico isoladamente levou a formação de subprodutos parcialmente oxidados, remoção incompleta de turbidez e maior consumo energético. No tratamento combinado, o COT residual foi totalmente mineralizado e a toxicidade removida.

Ashraf e colaboradores (2016) empregaram a coagulação química seguida de ozonização no tratamento de efluente da indústria farmacêutica, utilizando-se como agentes coagulantes o sulfato duplo de alumínio e potássio e óxido de cálcio (cal). O sal de alumínio apresentou os melhores resultados, com rápida decantação dos flocos e boa clarificação do efluente em dosagem de $0,75 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,0-7,0, atingindo remoção em DQO de 59%. Por outro lado, resultou em grande volume de lodo, alta condutividade e teor de sólidos dissolvidos totais do efluente. A ozonização sequencial agregou uma redução em 13,5% em DQO, com maior efetividade na remoção de cor do efluente (93,4%).

Costa Filho e colaboradores (2016) estudaram a coagulação seguida de processo foto-Fenton na remediação de efluente da produção de pesticidas. Com uma concentração de Fe^{3+} de 56 mg L^{-1} , foi observada uma redução do composto fipronil de 590 para $2,2 \text{ mg L}^{-1}$; porém, não foram obtidos bons resultados na remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) e na toxicidade para *Artemia salina*. Na associação do processo foto-Fenton, a remoção de DQO atingiu a faixa de 74% e de COD manteve-se em torno de 57%, com simultânea redução da toxicidade, de 100% para 13%, além do aumento na biodegradabilidade do efluente. Jiménez-Tototzintle e colaboradores (2015) também acompanharam a remoção de micro poluentes. Neste caso, buscou-se a remoção dos componentes tiabendazol, imazalil e acetamiprida em efluente do processamento do suco de laranja, combinando-se tratamento secundário (reator biológico aeróbio de biomassa imobilizada) e fotocatalise heterogênea com TiO_2 e radiação UV solar. A etapa de polimento compreendida pela fotocatalise permitiu a remoção dos pesticidas que não foram tratados na etapa biológica, alcançando remoções de até 92% da concentração inicial de acetamiprida.

A pesquisa de Guerreiro e colaboradores (2016) investigou a redução de matéria orgânica e aumento da relação DBO_5/DQO em vinhaça de cana-de-açúcar avaliando-se o processo físico-químico de coagulação e a reação de Fenton. O uso de ferro dissolvido da etapa de coagulação como catalisador de Fenton demonstrou ser uma estratégia econômica e inovadora, com remoções de 51,6% em COT, 45,7%

em DBO₅ e 69,2% em DQO, além do aumento da biodegradabilidade e redução de toxicidade para *Vibrio fischeri*.

Já o estudo de Rodríguez-Chueca e colaboradores (2016) visou o aumento da biodegradabilidade do efluente de processamento de frutas cristalizadas com a combinação dos processos foto-Fenton + coagulação-floculação-decantação. Quanto sua eficiência, houve uma redução de 80% na DQO, 99% na turbidez e 95% nos sólidos suspensos totais, além do aumento da biodegradabilidade.

Umar, Roddick e Fan (2016) também empregaram a coagulação como pré-tratamento na remediação de resíduo concentrado proveniente da osmose reversa de efluente sanitário, para posterior tratamento pelo processo oxidativo avançado UV-C/H₂O₂. Testaram-se dois sais de alumínio (cloridrato de alumínio, sulfato duplo de alumínio e potássio) e ferro (cloreto férrico, sulfato férrico) para remoção de COD, cor e absorbância em 254 nm. Os agentes coagulantes à base de ferro, em geral, tiveram maior eficiência, com reduções de COD na faixa de 40-43%, sendo que a implementação do sistema UV-C/H₂O₂ após o tratamento físico-químico permitiu uma remoção adicional de 17-27% de COD.

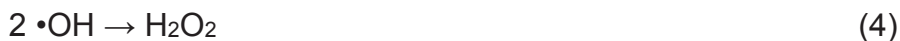
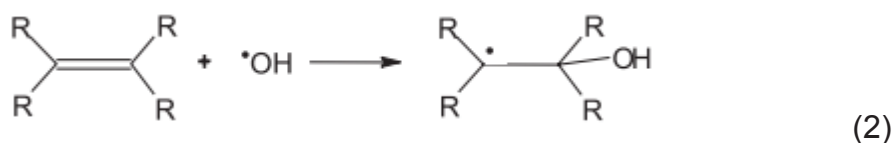
Portanto, os POA têm sido empregados por serem considerados tecnologias limpas (pela destruição de poluentes com a completa mineralização), aumentarem a biodegradabilidade e diminuir a toxicidade de rejeitos quando aplicados como pré ou pós-tratamento, capazes de degradar compostos orgânicos dissolvidos e até mesmo poluentes emergentes que não poderiam ser destruídos por métodos convencionais de tratamento (CARLOS et al., 2012; LUTTERBBECK et al., 2015).

3.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) são alternativas no tratamento terciário de efluentes industriais para completa oxidação ou mineralização de contaminantes orgânicos não tratáveis por técnicas convencionais - por sua alta estabilidade química, baixa biodegradabilidade, composição complexa e/ou muito concentrada - em processos conduzidos a temperatura ambiente e a pressão atmosférica (MATILAINEN; SILANPÄÄ, 2010; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). Baseiam-se na utilização de espécies altamente oxidantes pela geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) - com um potencial padrão de

redução de 2,8 V, menor apenas que o do flúor (3,03 V) - que reagem rápida e indiscriminadamente por diferentes mecanismos com muitos compostos orgânicos. O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com o oxigênio molecular, dando assim início a uma série de reações, levando o substrato orgânico a espécies inócuas, como CO₂, H₂O e íons inorgânicos (DOUMIC et al., 2015; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; IBÁÑEZ et al., 2014; MELO et al., 2009).

De acordo com a estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, entre elas: abstração do átomo de hidrogênio (Eq. 1), adição eletrofílica às substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos (Eq. 2), transferência eletrônica (Eq. 3) e reações radical-radical (Eq. 4 e 5), esta última sendo indesejável, pois há consumo de radicais sem que ocorra a oxidação dos compostos orgânicos (BRITO; SILVA, 2012; NOGUEIRA et al., 2007).



Dentre as técnicas oxidativas, podem ser citadas as reações de Fenton, Foto-Fenton, ozonização e peroxidação combinados ou não com radiação UV, fotólise com radiação UV (SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015), em que são denominados sistemas homogêneos aqueles onde não há adição de catalisador na forma sólida e os sistemas heterogêneos os que possuem catalisadores na forma sólida ou coloidal. A formação de radical em qualquer sistema dependerá do pH, temperatura, presença de íons e do tipo de poluente em questão, e a taxa de oxidação irá variar conforme as concentrações de radical, oxigênio e do poluente (MATILAINEN; SILANPÄÄ, 2010).

A fotólise de H₂O₂ é o POA mais simples, em que ocorre a quebra homolítica da molécula de H₂O₂ produzindo radicais hidroxila, ocorrendo a possibilidade de recombinação dos radicais, retornando a H₂O₂ (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).





Em altas concentrações de H_2O_2 , podem ocorrer reações de consumo de $\text{HO}\cdot$, desencadeando reações que diminuem o rendimento do processo.



Portanto, a concentração ótima de H_2O_2 depende da concentração, tipo do poluente e da constante cinética da reação.

3.7.1 Ozonização

As reações com ozônio envolvem sistemas O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, que reagem com compostos orgânicos direta ou indiretamente, produzindo radicais hidroxila por ataque eletrofílico a átomos e em meio alcalino ou por irradiação do ozônio (MELO et al., 2009). O ataque direto eletrofílico por ozônio molecular (ozonólise) (Eq. 11) ocorre em condições ácidas ou neutras e é uma reação seletiva, resultando na formação de ácidos carboxílicos como produtos finais que não podem ser oxidados adicionalmente por ozônio molecular.



Compostos susceptíveis a ozonólise são aqueles que apresentam ligações dupla $\text{C}=\text{C}$, grupos funcionais específicos (como OH^- , $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$) e átomos de carga negativa (N, P, O, S) (ALVARES et al., 2001).

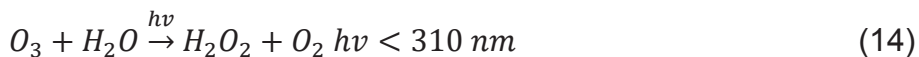
Em faixa de pH alcalino, o ozônio se decompõe para radical hidroxila não seletivo, que ataca componentes orgânicos (Eq. 12 e 13).



Desta forma, o pH do efluente é um fator determinante na eficiência da ozonização, uma vez que pode alterar as vias de degradação, bem como a cinética. Em pH baixo, a reação é muito mais lenta ($\leq 0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k = 0,036 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) quando comparada a oxidação em condições neutras ($k = 5,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Para aumentar a eficiência na produção de radicais hidroxila na fase aquosa durante a ozonização, várias estratégias vêm sendo investigadas, como a adição de outro oxidante como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catálise com metais de transição (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} e Ce^{3+}) e/ou óxidos metálicos (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 e FeOOH),

além da adição de energia radiante como a radiação ultravioleta e ultrassom (HUANG et al., 2016).

A presença de radiação ultravioleta nas reações de oxidação por ozônio leva a formação de H_2O_2 e radical hidroxila:



O ozônio juntamente com H_2O_2 reagem com radicais hidroxila para formar radicais peroxila e superóxido:



Em excesso de H_2O_2 , a reação sequestrante (17) pode ser substituída pela reação:



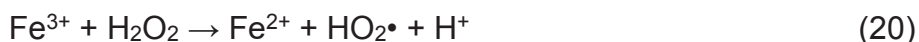
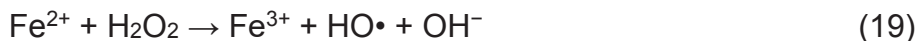
Essa reação em cadeia pode levar a autodestruição de ozônio molecular, pois $^\bullet OH$ reage rapidamente com O_3 ($k = 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), de forma que são gerados $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet -}$ como intermediários, impedindo a degradação do substrato.

Como pode ser observado, as reações com ozônio molecular tendem a ser mais seletivas, enquanto que os radicais hidroxila não reagem seletivamente, o que torna as reações por via indireta muito versáteis. A ozonização, em particular, inclui entre outras vantagens, a remoção de cor, sólidos suspensos, turbidez, DQO e COT (ASHRAF et al., 2016). Além disso, ozônio gasoso pode ser aplicado diretamente na amostra, o que não aumenta o volume de efluente e de lodo, e curto tempo é requerido para a reação (ARSLAN; VELI; BINGÖL, 2014).

Encontram-se na literatura estudos que abordam diferentes tipos de efluentes submetidos aos tratamentos de ozonização e suas combinações, com resultados promissores em termos de redução de carga orgânica, cor e/ou degradação de moléculas-alvo. Alguns exemplos são aqueles derivados da fabricação de azeite de oliva, vinho, corantes, de abate de suínos, resíduos fenólicos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017), efluente de café (TAKASHINA et al., 2017), efluentes reais da produção de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (ESPLUGAS et al., 2007; GOMES et al., 2017), substâncias consideradas como contaminantes emergentes, e.g. metilparabeno (DONÁ et al., 2018) e edulcorantes (HU; ZHANG; HU, 2017).

3.7.2 Fenton e foto-Fenton

A reação de Fenton clássica é um processo oxidativo avançado em que a produção de espécies reativas de oxigênio é dada pela decomposição de H_2O_2 catalisada pelo íon ferroso (Fe^{2+}), seguindo uma série de reações (resumida pelas Eq. 19 e 20) em solução (BOKARE; CHOI, 2014).



Já o processo Foto-Fenton combina a reação de Fenton com radiação ultravioleta e, com isso, aumenta a eficiência da oxidação, uma vez que regenera Fe^{2+} para a reação com H_2O_2 (Eq. 21), além de produzir radicais hidroxila adicionais (Eq. 22) (MELO et al., 2009).



Ambas as técnicas podem ser aplicadas a temperatura ambiente e pressão atmosférica, além de empregar reagentes facilmente disponíveis e seguros (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Pesquisas vem investigando a aplicabilidade destes POA em diversas matrizes ambientais. Riaño e colaboradores (2014) investigaram a remoção de cor e matéria orgânica em efluentes reais da suinocultura aplicando o processo Fenton visando reuso/reciclagem das águas residuárias, atingindo reduções de 96 e 78%, respectivamente. O sistema também foi empregado com sucesso na remoção de DQO, sólidos suspensos e turbidez em vinhaça de cana de açúcar (GUERREIRO et al., 2016) e efluente da fabricação de frutas cristalizadas (RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2016). Além da alta eficiência de remoção em carga orgânica, há relatos de degradação de moléculas orgânicas refratárias, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos – PAH em lixiviado de lixo doméstico (LI et al., 2016) e de pesticidas em efluente industrial (COSTA FILHO et al., 2016).

Apesar de ser amplamente estudado, o processo Fenton ainda apresenta algumas desvantagens, como alto custo operacional, estrita faixa de pH, geração de grande volume de lodo de ferro, dificuldades em reaproveitar o catalisador, bem como restrições nos padrões de lançamento estabelecidos por órgãos ambientais para o ferro (WANG et al., 2016). Assim, estudos vem investigando outros tipos de catalisadores em substituição ao Fe^{2+} com a finalidade de contornar as

inconveniências da técnica, resultando em reações conhecidas como tipo Fenton (BOKARE; CHOI, 2014), incluindo na classe dos catalisadores substituintes a espécie Fe^{3+} . Nos processos tipo Fenton, as reações em cadeia são iniciadas conforme a Equação (20). Pesticidas, corantes e fármacos são alguns contaminantes cujo tratamento via reações tipo Fenton já foi investigado (WANG et al., 2016).

3.7.3 Formação de intermediários de reação e toxicidade

As moléculas orgânicas, juntamente com radicais hidroxila, iniciam uma série de reações oxidativas em cadeia, levando o substrato a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (MELO et al., 2009). No entanto, é possível que alguns contaminantes orgânicos complexos resistam aos processos de oxidação, ocorrendo degradação parcial e consequente formação de intermediários tão tóxicos quanto os compostos poluentes originais (MARCELINO et al., 2015).

Em geral, os sistemas de tratamento de efluentes são monitorados por medidas indiretas e não específicas, como DQO e DBO, oxigênio dissolvido (OD) e de outras substâncias de caráter orgânico ou inorgânico, medidas cujos limites estão estabelecidos em legislações ambientais (PALÁCIO et al., 2012; COSTA et al., 2008). Estas análises são incapazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes no ambiente e, por isso, são insuficientes para avaliar o potencial de risco ambiental dos contaminantes. Neste contexto, os testes de toxicidade são alternativas úteis na avaliação da qualidade das águas e da carga poluidora dos efluentes.

Nestes ensaios, organismos-testes são expostos a diferentes concentrações de amostra e os efeitos tóxicos produzidos sobre eles são observados e quantificados (COSTA et al., 2008). Ensaios de toxicidade podem empregar microrganismos, organismos invertebrados, peixes e plantas que apresentem modificações biológicas, metabólicas ou físicas quando em estresse químico (MORAES JR.; BIDOIA, 2015).

Dentre os organismos já empregados para avaliação de toxicidade de águas e efluentes, pode-se citar: *Vibrio fischeri* pós-tratamento Foto-Fenton em resíduos de processamento de óleo de oliva (AYTAR et al., 2013) e em solução com poluentes emergentes (CARLOS et al., 2012; GOMIS et al., 2014); *Daphnia magna* e *Lemna minor* em água de lençóis freáticos tratada por $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (RADIĆ et al., 2016); *Lactuca sativa*, *Eruca sativa*, *Cucumis sativus*, *Artemia salina*, *Saccharomyces*

cerevisiae pós-tratamento de fotocatalise em efluentes de corantes têxteis (MORAES JR.; BIDOIA, 2015); *Artemia salina* pós-degradação fotocatalítica de soluções dos edulcorantes artificiais acessulfame e sacarina (ZELINSKI et al., 2018).

3.8 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo fundamental de separação de componentes em águas e efluentes, principalmente quando há ocorrência de moléculas persistentes na matriz de interesse. O composto a ser adsorvido ou concentrado é denominado adsorvato e a fase responsável pela retenção do adsorvato é chamada adsorvente (WEBBER; SMITH, 1987).

O fenômeno pode ocorrer por forças químicas ou físicas. A adsorção química envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato, como forças eletrostáticas e ligações covalentes. A energia de ligação é de mesma ordem de grandeza das ligações químicas de formação dos compostos, o que faz com que esse processo seja quase sempre irreversível. É um fenômeno seletivo e específico, instantâneo e que pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, além de ocorrer modificação na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). A adsorção física (adsorção de Van der Waals) ocorre por forças de interação entre as moléculas em temperaturas abaixo da temperatura crítica do adsorvato, ou seja, o adsorvente mantém-se íntegro (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Como adsorventes, são utilizadas partículas sólidas porosas, sendo o carvão ativado, a sílica gel e aluminossilicatos cristalinos (zeólitas) os mais difundidos industrialmente (RUTHVEN, 1984). As principais propriedades dos adsorventes que influenciam o processo de adsorção são pH, temperatura, textura, potencial redox, quantidade de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica e outras (LINHARES et al., 2010), além de apresentarem diferentes tamanhos de poros, uma ampla variedade de formas químicas e diferentes estruturas de superfície, o que está diretamente ligado às suas aplicações industriais (DABROWSKI, 2001). Em geral, é necessário que um adsorvente tenha alta seletividade, estabilidade química e térmica, alta capacidade de retenção (visando menor quantidade a ser utilizada), não promover reações químicas indesejáveis e ser economicamente viável (SEADER; HENLEY,

2006).

O carvão ativado é um dos materiais mais utilizados em processos de adsorção, principalmente pelo seu baixo custo. É um material carbonoso que se apresenta em forma de micro cristais elementares de grafite, o qual passou por um processo de ativação com vapor ou CO₂ a altas temperaturas (~1000 °C) e remoção de produtos formados durante a pirólise, com o objetivo de aumentar a porosidade interna do composto (RUTHVEN, 1984; OLIVEIRA et al., 2002). Os carvões podem ser classificados de acordo com o tamanho de seus poros, conforme apresentado na Tabela 4.

TABELA 4 - CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DE POROS

	Microporo	Mesoporo	Macroporo
Diâmetro (Å)	<20	20-500	>500
Volume (cm ³ g ⁻¹)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Área de superfície (m ² g ⁻¹)	100-1000	10-100	0,5-2

FONTE: RUTHVEN (1984).

Os carvões comerciais podem ser encontrados na forma de pellet, granulado ou pulverizado, e a escolha depende da aplicação e das características dos componentes a serem adsorvidos. O carvão peletizado é indicado para aplicação em fase gasosa e catálise (MUCCIACITO, 2009); o granulado, o qual possui uma estrutura mais rígida que possibilita sucessivas regenerações, é utilizado principalmente em colunas para aplicações em fase líquida ou gasosa (CLAUDINO, 2003). O carvão ativado em pó é usado em fase líquida, para casos em que há variação na concentração de alimentação e quando não há necessidade de regeneração (MUCCIACITO, 2009).

A adsorção com carvão ativado é amplamente utilizada para remoção de substâncias específicas, como corantes (CAO et al., 2018; TORRES-PÉREZ et al., 2018) e poluentes orgânicos persistentes (DEHUA; LUJUN; RUI, 2017; SOPHIA; LIMA, 2018), ou para redução de matéria orgânica (ÁLVAREZ; POCOSTALES; BELTRÁN, 2011; AYTAR et al., 2013; KALKAN et al., 2011). Pesquisas atuais têm focado suas investigações na busca de carvões ativados provenientes de fontes renováveis, visando a redução de custos de processo e valorização de resíduos diversos (CAO et al., 2018; DIMPE; NGILA; NOMNGONGO, 2018; SHEHZAD et al., 2015).

Além do uso como adsorvente, é também alternativamente empregado como catalisador e/ou meio suporte. Um exemplo é quando se agrega adsorvente em

tanques de tratamento biológico aeróbio, de forma que a oxidação biológica e adsorção ocorrem simultaneamente. A explicação desse efeito sinérgico está relacionada com o estímulo da atividade e a regeneração biológicas do carvão ativado, resultando em melhor desempenho e sedimentabilidade do lodo (SHER; ARBUCKLE; SHEN, 2000). O carvão, sendo capaz de adsorver compostos inibidores da atividade biológica, reduz a concentração dos mesmos na fase líquida no interior do reator e permite uma maior atividade microbiológica, culminando em uma biodegradação adicional (KALKAN et al., 2011). Nesse sentido, é preferencialmente indicado o emprego de carvão ativado em pó, para aumento da superfície de contato sólido-líquido, favorecendo o ambiente para o metabolismo microbiano (ORSHANSKY; NARKIS, 1997).

Com base na revisão sistemática apresentada, percebe-se nichos importantes a serem explorados sobre a manipueira, com potencial em eficiência de tratamento e inovação de pesquisa: combinação de processos convencionais e POA's, além de estudar a adsorção de moléculas orgânicas diversas, incluindo-se os glicosídeos cianogênicos, e agregação de carvão ativado em sistema biológico aeróbio, com a finalidade principal de reduzir toxicidade e carga orgânica desse efluente de elevada periculosidade ao meio ambiente.

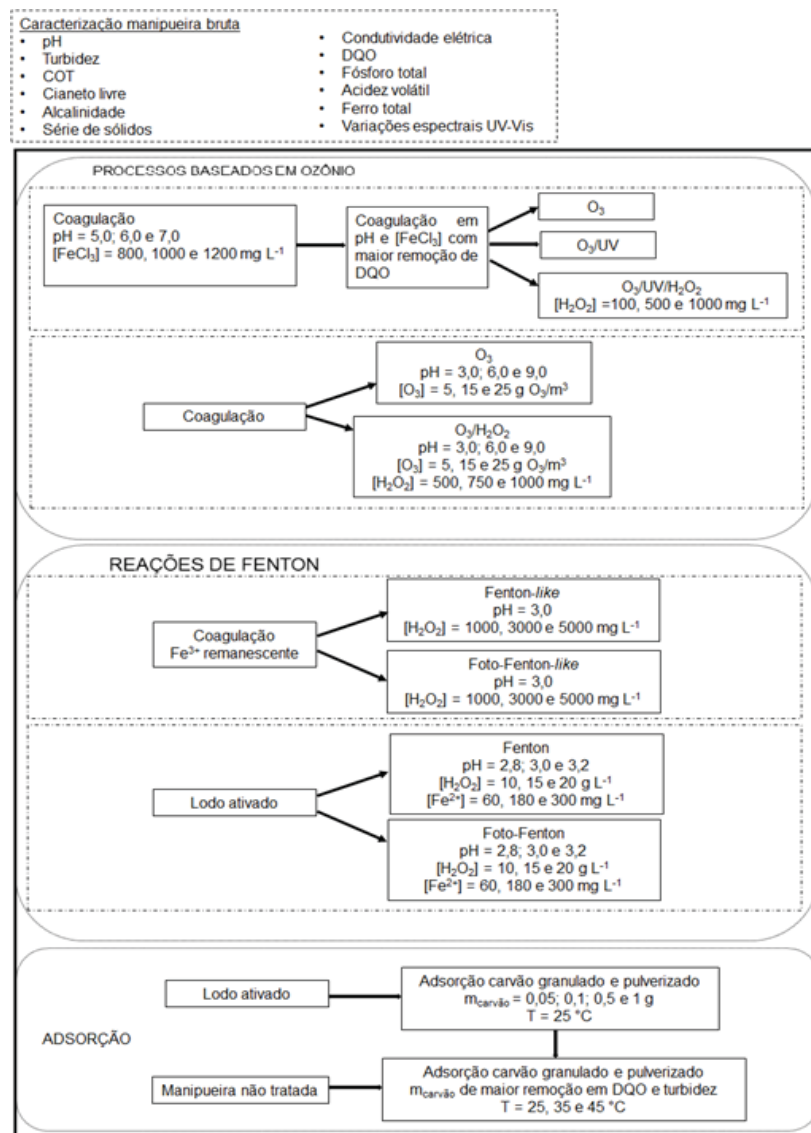
4. MATERIAL E MÉTODOS

A presente seção propõe a descrição da estratégia para execução dos tratamentos combinados, seguida da compilação das metodologias utilizadas no desenvolvimento do trabalho bem como dos processos convencionais e avançados aplicados para tratamento da manipueira.

4.1 ESTRATÉGIA PARA TRATAMENTOS SEQUENCIAIS DA MANIPUEIRA

A Figura 4 apresenta a estratégia de ação utilizada no trabalho, elucidando as sequências dos tratamentos convencionais e terciários para remediação da manipueira.

FIGURA 4 - ESQUEMA DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO



FONTE: O autor (2018).

4.2 MANIPUEIRA

Para a execução do planejamento experimental de coagulação/floculação e testes com lodo ativado, foi utilizado efluente da produção de farinha de mandioca, obtido na empresa Amidos Pasquini (Nova Esperança, Paraná, Brasil), retirado após a etapa de prensagem das raízes. Para os demais experimentos, foi utilizado um extrato aquoso de composição similar ao efluente industrial. Raízes de mandioca adquiridas em mercado local foram descascadas, lavadas, picadas e levadas a um liquidificador industrial para a trituração, sendo em seguida coadas em um bquer e levado à geladeira por 24 horas para decantação do amido e dos resíduos sólidos (MAZZONETTO et al., 2015). As amostras foram armazenadas em recipientes de polipropileno de 5 L e mantidas em refrigerador a 8°C até o momento da realização dos ensaios. Amostras que não foram imediatamente utilizadas foram armazenadas em congelador a -4°C.

4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

4.3.1 Composição química da manipueira

Para fins de caracterização média da manipueira, foram determinados o pH (pHmetro Tecnopon modelo mPA210, Piracicaba, Brasil), turbidez (turbidímetro Del Lab modelo DLT-WV, Araraquara, Brasil), condutividade elétrica (condutivímetro Digimed modelo DM-3, São Paulo, Brazil), DQO [colorimetria de refluxo fechado segundo descrito em APHA (1998)], COT (analisador de carbono Shimadzu modelo TOC 5000-A, Kyoto, Japão), fósforo total [APHA (1998)], cianeto livre (DROCHIOIU, 2002), acidez volátil, alcalinidade (SILVA, 1981), concentração de ferro total [o-fenantrolina, segundo APHA (1998)], sólidos totais, voláteis, fixos [gravimetria segundo descrito em A.O.A.C. (2000)] e sedimentáveis [método do cone Imhoff segundo NBR 10561 (1988)], variações espectrais na região ultravioleta-visível (Pró-Análise modelo UV6100PC, Porto Alegre, Brasil). Todas os ensaios, exceto de COT, foram executados no Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS) da UFPR.

4.3.1.1 Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada pelo método de colorimetria de refluxo fechado segundo descrito em APHA (1998). Neste procedimento, a matéria orgânica presente na amostra é oxidada pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) presente na solução de digestão [composta de $K_2Cr_2O_7$ (Nuclear Química, Diadema, Brasil), sulfato de mercúrio - $HgSO_4$ (Synth, Diadema, Brasil) e ácido sulfúrico - H_2SO_4 (Neon Reagentes Analíticos, Suzano, Brasil)], em reação catalisada por solução de sulfato de prata - Ag_2SO_4 (Nuclear Química, Diadema, Brasil) em ácido sulfúrico concentrado. Tal processo foi conduzido em tubos fechados com 2 mL de amostra mantidos em digestor a $150^\circ C$ por 2 horas. Após resfriamento das amostras, as leituras foram realizadas em espectrofotômetro em comprimento de onda de 600 nm. As curvas de calibração foram preparadas com solução padrão de biftalato de potássio (Nuclear Química, Diadema, Brasil) equivalente a 1000 mg L^{-1} , a qual foi diluída para obter diferentes concentrações entre 800 a 50 mg L^{-1} .

4.3.1.2 Determinação de carbono orgânico total (COT)

A avaliação de carbono orgânico total pelo analisador tem como fundamento a oxidação catalítica por combustão da amostra a $680^\circ C$ e determinação de CO_2 por espectroscopia no infravermelho com detector não dispersivo (NDIR). Para determinação do carbono orgânico, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa de $0\text{-}500\text{ mg L}^{-1}$. Para o carbono inorgânico (CI), a curva analítica foi preparada com um padrão misto de carbonato de sódio - Na_2CO_3 (Nuclear Química, Diadema, Brasil) e bicarbonato de sódio - $NaHCO_3$ (Alphatec, São José dos Pinhais, Brasil), na faixa de $0\text{-}500\text{ mg L}^{-1}$. Todas as amostras foram previamente filtradas em membranas com diâmetro de poro igual a $0,45\text{ }\mu m$ (Merck Millipore, Massachusetts, EUA). Após homogeneização, a amostra foi injetada em um reator em alta temperatura, contendo platina adsorvida em alumina para determinar carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico - H_3PO_4 (Alphatec, São José dos Pinhais, Brasil) 30% v/v para determinar o carbono inorgânico (total de 50 mL de amostra). Em ambas as etapas, o CO_2 foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e o COT foi determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a Equação (23):

$$COT = CT - CI \quad (23)$$

O ensaio foi executado no Laboratório de Engenharia Ambiental Borsari Neto (LABEAM) da UFPR.

4.3.1.3 Determinação de Fósforo total

A quantificação do teor de fósforo total é dada pela digestão ácida da amostra por solução de ácido nítrico - HNO_3 (Anidrol, Diadema, Brasil) e H_2SO_4 (130 °C/1h30min), que em presença de ácido ascórbico (Alphatec, São José dos Pinhais, Brasil), levam a formação de um composto de coloração azul intensa, quantificado via determinação espectrofotométrica a 880 nm. Após a digestão de 5 mL de amostra em tubos de refluxo fechado, esta foi transferida em balões de 25 mL, adicionadas de solução de fenolftaleína (Neon Reagentes Analíticos, Suzano, Brasil) e tituladas com solução de hidróxido de sódio - NaOH (Merck, Darmstadt, Alemanha) 6 mol L^{-1} até ponto de viragem. Completou-se o volume do balão com água destilada e em outro frasco, sobre alíquota de 10 mL da mistura, foi adicionado 2 mL de solução reativa [contendo H_2SO_4 2,5 mol L^{-1} , tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio (Synth, Diadema, Brasil) e ácido ascórbico]. Após 10 minutos de reação, foi realizada a leitura em espectrofotômetro. A calibração do método foi feita com solução padrão de fosfato de potássio monobásico - KH_2PO_4 (Alphatec, São José dos Pinhais, Brasil) equivalente a 1500 mg L^{-1} , que foi diluída para se obter diferentes concentrações entre 100 a 900 mg L^{-1} .

4.3.1.4 Quantificação de cianeto livre

O teor de cianeto foi determinado segundo método descrito por Drochioiu (2002). O fundamento da técnica é baseado na reação de pelo menos dois grupos CN^- que reagem devido às altas concentrações de 2,2-dihidroxi-1,3-indanediona (ninhidrina). O primeiro íon cianeto age como redutor para formar hidridantina (cor vermelha). O segundo produz no meio reacional uma coloração roxa, indicativo de produção de 2-ciano-1,2,3-tri-hidroxi-2H indeno, um derivado tri-hidroxiciano, que confirma a via de reação. A determinação foi realizada adicionando-se em tubo de ensaio 500 μL de solução 5 mg mL^{-1} de ninhidrina (Sigma-Aldrich/Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) dissolvida em carbonato de sódio 2% (Alphatec, São José dos Pinhais, Brasil), num volume de 1 mL de amostra. O conteúdo foi agitado vigorosamente e a

leitura das amostras foi realizada em espectrofotômetro a 510 nm após 15 minutos de reação. A calibração foi feita com solução padrão de cianeto de potássio (Merck, Darmstadt, Alemanha) equivalente a $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, diluída para se obter diferentes concentrações entre 0 a $1 \mu\text{g mL}^{-1}$.

4.3.1.5 Determinação da Alcalinidade

O método consiste na titulação potenciométrica de 30 mL da amostra com solução de ácido (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), até pH 4,0. Para o cálculo da alcalinidade, utilizou-se a Equação (24):

$$\text{Alcalinidade (mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = \frac{V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 50000}{\text{Volume de amostra (mL)}} \quad (24)$$

em que V (H_2SO_4) é o volume de ácido sulfúrico utilizado na titulação (mL), M (H_2SO_4) a molaridade do ácido multiplicada pelo seu fator de correção e 50000 o equivalente molar do carbonato de cálcio.

4.3.1.6 Determinação da Acidez volátil

O método é uma continuidade da metodologia de alcalinidade, em que após fervura da amostra, esta passa por titulação potenciométrica com solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 4,0 até pH 7,0. Para o cálculo da acidez volátil, utilizou-se a Equação (25):

$$\text{Acidez (mgCH}_3\text{COOH L}^{-1}) = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 60000}{\text{Volume de amostra (mL)}} \quad (25)$$

em que V (NaOH) é o volume de solução de hidróxido de sódio utilizado na titulação (mL), M (NaOH) a molaridade da base multiplicada pelo seu fator de correção e 60000 o equivalente molar do ácido acético.

4.3.1.7 Determinação da concentração de Ferro total

O teor de Fe^{2+} foi determinado diretamente em 50 mL de amostra, enquanto que a concentração de Fe^{3+} foi avaliada após redução com hidroquinona (Sigma-Aldrich/Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina (Anidrol, Diadema, Brasil) formando um composto intensamente colorido que pôde ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As curvas de calibração foram preparadas com solução padrão de sulfato ferroso

amoniacoal - $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Synth, Diadema, Brasil), em concentrações entre 2 a 160 mg L⁻¹.

4.3.1.8 Determinação da série de sólidos

Cápsulas de porcelana previamente calcinadas a 550°C por 1 hora foram pesadas vazias (m_1), com aproximadamente 5,0 g de amostra (m_2) e submetidas à secagem em estufa a 105°C até peso constante (m_3), manipulando-se o material com pinça. Com as massas obtidas, foi determinada a porcentagem de sólidos totais das amostras através da Equação (26):

$$\% ST = \frac{100 (m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \quad (26)$$

em que % ST é a porcentagem de sólidos totais da amostra, m_1 é a massa do cadinho vazio, m_2 é a massa do cadinho com amostra e m_3 é a massa do cadinho com amostra seca.

Deriva-se da técnica de determinação de sólidos totais a análise de sólidos fixos ou cinzas. A amostra já seca foi utilizada para a determinação do conteúdo de cinzas, submetendo-se o cadinho a uma temperatura de 550°C, em mufla, durante 6 horas. A massa resultante deste procedimento (m_4) pôde ser utilizada para se determinar a porcentagem de sólidos fixos das amostras segundo a Equação (27):

$$\% \text{ sólidos fixos} = \frac{100 (m_4 - m_1)}{m_2 - m_1} \quad (27)$$

A determinação de sólidos voláteis foi obtida pela diferença entre o teor de sólidos totais e sólidos fixos.

Sólidos sedimentáveis são todas as substâncias existentes em 1 L de amostra que sedimentam por ação da gravidade em cone Imhoff e sua leitura foi obtida diretamente após uma hora de sedimentação (Figura 5).

FIGURA 5 - ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS DE MANIPUEIRA



FONTE: O autor (2016).

4.3.1.9 Espectroscopia UV-Visível

A identificação de picos característicos das substâncias pôde ser feita por varreduras espectrais na região do ultravioleta-visível (800-200 nm), com a variação do pH. Além de identificar a presença de componentes, principalmente aqueles relacionados a cor, pôde-se verificar de maneira simples e rápida a eficiência das reações de tratamento do efluente no decaimento de cor. As varreduras espectrais foram feitas em intervalos de 1 nm na faixa UV-Vis, esperando-se o decaimento das leituras no decorrer dos processos de tratamento aplicados.

4.3.2 Tratamento físico-químico: coagulação/floculação

Para adequar as melhores condições no tratamento primário da manipueira, foi realizado um planejamento experimental 3^2 , com quatro repetições no ponto central, variando-se o pH e a concentração da solução de agente coagulante (FeCl_3) (Sigma-Aldrich/Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) para coagulação, conforme a Tabela 5.

TABELA 5 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL EMPREGADO NOS EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO

Experimentos	pH	[FeCl ₃] (mg L ⁻¹)
1	6,0 (0)	1200 (+1)
2	7,0 (+1)	1000 (0)
3	5,0 (-1)	800 (-1)
4	5,0 (-1)	1000 (0)
5	7,0 (+1)	1200 (+1)
6	6,0 (0)	800 (-1)
7	7,0 (+1)	800 (-1)
8	5,0 (-1)	1200 (+1)
9	6,0 (0)	1000 (0)
10	6,0 (0)	1000 (0)
11	6,0 (0)	1000 (0)
12	6,0 (0)	1000 (0)

NOTA: O ajuste do pH foi realizado adicionando-se gotas de solução de NaOH 10%.

O pH de trabalho de 5,0 e 6,0 foi escolhido porque ambos são valores próximos do pH do efluente, e o pH neutro 7,0 porque nesse ponto é possível que haja a concorrência dos mecanismos direto e indireto de ação do ozônio, visando a proposta de tratamento terciário posterior. As concentrações de agente coagulante de 800, 1000 e 1200 mg L⁻¹ foram escolhidas com base nos estudos de tratamento de efluente de Suarez e colaboradores (2009).

Para cada ponto do planejamento, a coagulação/floculação foi conduzida com 250 mL de efluente bruto, 10% (v/v) da solução coagulante e 2% de polímero catiônico a base de acrilamida - agente floculante (Purewater, São Paulo, Brasil). As amostras foram agitadas durante 20 minutos, sendo 10 minutos de agitação rápida (100 rpm) na adição de agente coagulante e 10 minutos de agitação lenta (50 rpm) na adição de floculante. Após a coagulação e posterior filtração em filtro de papel qualitativo, foi realizada a DQO resultante de cada ponto do planejamento.

O resultado do planejamento experimental foi usado como ferramenta prévia para selecionar a melhor condição de pH e concentração de FeCl₃ para ser aplicada como pré-tratamento ao efluente terciário. O sistema que apresentou maior remoção de DQO com diferença estatística verificado a partir de um teste de médias (teste de Tukey, $\alpha = 0,05$, utilizando o software Statistica - Stat Soft®, versão 10), seria o usado como pré-tratamento para remediação do efluente em estudo.

4.3.3 Tratamento biológico: sistema de lodo ativado

O tratamento secundário de lodo ativado foi conduzido em sistema SBR (*Sequencing Batch Reactor*), utilizando-se reatores de polipropileno, com capacidade

de 5,5 L (Figura 6). Foram estudados dois projetos: um cuja aclimação incluía a adição de 0,1% de carvão ativado em pó (Impex, Diadema, Brasil) como meio suporte para os microrganismos e o outro sem carvão.

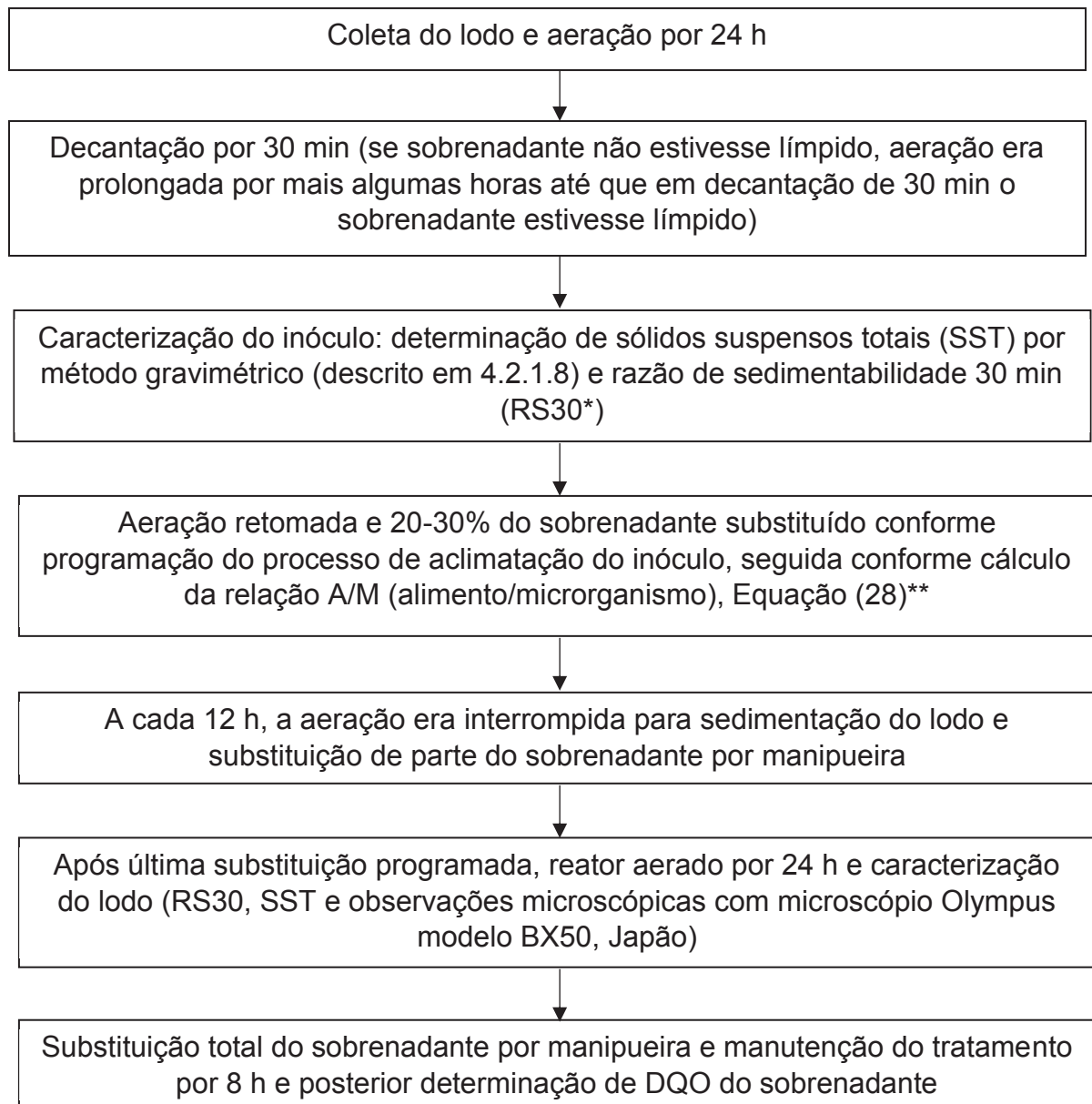
FIGURA 6 - SISTEMAS DE REATORES SBR PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO. AO LADO ESQUERDO, COM ADIÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ E AO LADO DIREITO SEM CARVÃO



FONTE: O autor (2016).

A aclimação ocorreu durante 7 dias, com adição gradual de manipueira ao lodo obtido de Estação de Tratamento de Esgoto, coletado no tanque de aeração, no local de retorno do lodo (ETE Belém – Sanepar, Curitiba, Brasil), seguindo esquema apresentado na Figura 7.

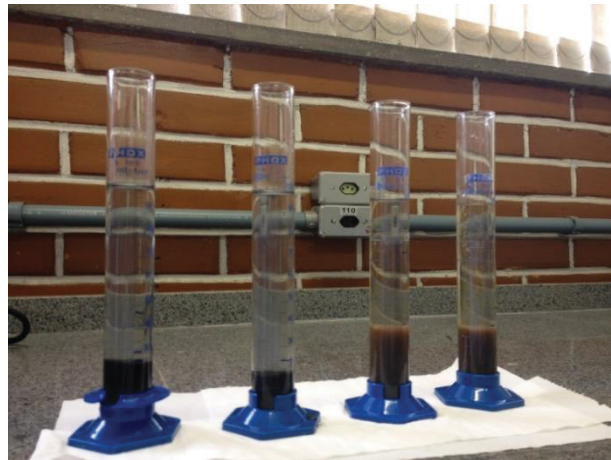
FIGURA 7 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE ACLIMATAÇÃO DO LODO SANITÁRIO EM MANIPUEIRA



FONTE: O autor (2018).

*RS30: sedimentação simples do lodo por 30 minutos, realizada em provetas (adaptado de Von Sperling, 1997). Após o tempo descrito, é feita a leitura direta da altura da interface do sólido, conforme Figura 8.

FIGURA 8 - AVALIAÇÃO DA RAZÃO DE SEDIMENTABILIDADE DO LODO APÓS 30 MINUTOS DE SEDIMENTAÇÃO



FONTE: O autor (2016).

$$** \frac{A}{M} = \frac{V_A \cdot C_A + V_E \cdot C_E}{SST \cdot V_{reator}} \quad (28)$$

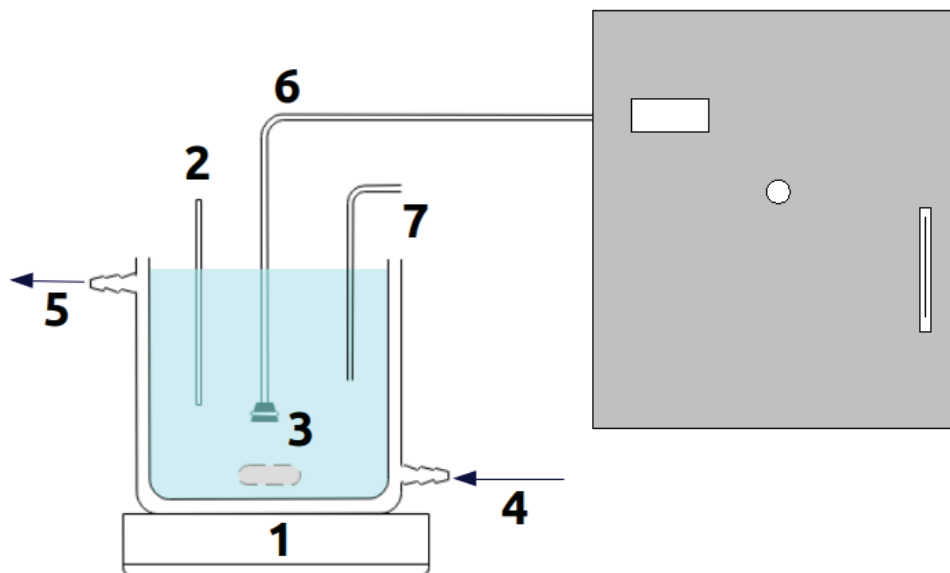
Em que V_A é o volume de amostra (L), C_A é a DQO da amostra (mg L^{-1}), V_E o volume de esgoto (mL), C_E é a DQO do esgoto (mg L^{-1}), SST o valor dos sólidos suspensos totais do lodo (mg L^{-1}) e V_{reator} o volume total de trabalho (amostra + lodo).

4.3.4 Tratamento terciário I: processos oxidativos avançados

4.2.4.1 Processos baseados em ozônio (O_3 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$)

As reações de ozonização e processos oxidativos avançados baseados em ozônio foram conduzidas por batelada em reator de vidro encamisado de 90 mm de diâmetro, 200 mm de altura e volume útil de 1000 mL, sob temperatura controlada com a utilização de banho termostático (Visomes Plus modelo V550, São Paulo, Brasil, a $25 \pm 1^\circ\text{C}$) como mostra a Figura 9.

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE OZONIZAÇÃO. 1: AGITADOR MAGNÉTICO; 2: COLETOR DE AMOSTRA; 3: DISPERSOR DE O_3 ; 4 E 5: ENTRADA/SAÍDA DE ÁGUA DO BANHO TERMOSTÁTICO; 6: ENTRADA DE GÁS O_3 ; 7: SAÍDA DE O_3 RESIDUAL DO REATOR



FONTE: O autor (2017).

Ozônio foi gerado a partir de oxigênio atmosférico por gerador de ozônio (Philozon O3R modelo ID-10, Balneário Camboriú, Brasil), numa mistura O_2/O_3 de 50% (V/V). O fluxo de entrada de ozônio foi fixado em todos os ensaios ($1,5 \text{ g } O_3 \text{ h}^{-1}$) e foi utilizado como a concentração de gás de ozônio de entrada ($25 \text{ mg } O_3 \text{ L}^{-1}$) de acordo com a curva de calibração fornecida pelo fabricante do equipamento. Os tratamentos foram executados com injeção de O_3 , combinações O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$ (concentração de H_2O_2 de 100, 500 e 1000 mg L^{-1} , a partir de solução 30% m/m - Sigma-Aldrich/Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), com 200 mL de manipueira em cada experimento. O tratamento convencional aplicado anterior aos experimentos foi o processo primário de coagulação. A escolha das concentrações de H_2O_2 foi baseada em estudos de Rodríguez-Chueca e colaboradores (2016), Riaño e colaboradores (2014) e Cao & Mehvar (2011). A radiação foi gerada por filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio (Philips, Brasil), inserida no centro do reator por meio de um bulbo protetor de quartzo (radiação UV-C, $\lambda = 254 \text{ nm}$). Após o início de cada reação, a cada 5 minutos, foram retiradas alíquotas de 1 mL nos primeiros 30 minutos do processo e nos 10 minutos finais para análise espectrofotométrica UV-Vis (800-200 nm) e observação das variações espectrais das amostras. No final dos processos,

foram determinados pH, turbidez, DQO, COT, sólidos totais, voláteis e fixos do efluente.

4.2.4.2 Ozonização (O_3) e ozônio/peróxido (O_3/H_2O_2)

A configuração experimental do processo de ozonização e O_3/H_2O_2 foi semelhante àquela empregada nos processos baseados em ozônio (item 4.2.4.1), utilizando a mesma quantidade de efluente pré-tratado por coagulação em cada experimento. Na ozonização, o pH estudado foi nos valores de 3,0, 6,0 e 9,0, sendo ajustados com solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} ou NaOH 1 mol L^{-1} . As concentrações de ozônio tanto na ozonização quanto no sistema O_3/H_2O_2 foram de 5, 15 e 25 $gO_3 m^{-3}$. Nas reações com O_3/H_2O_2 , o pH foi fixado em 6,0 e variou-se a concentração da solução estoque de peróxido de hidrogênio 30% m/m em 500, 750 e 1000 $mg L^{-1}$.

Em cada experimento, coletou-se alíquotas de 10 mL em intervalos de 2,5 min nos 10 primeiros minutos, de 5 min no intervalo de 10 a 30 minutos, de 10 min até os 80 minutos de reação e por fim de 20 minutos até completar duas horas de reação. Essas alíquotas foram utilizadas para análise espectrofotométrica em 393 nm, turbidez e DQO.

4.2.4.3 Reações clássicas de Fenton e foto-Fenton

O resíduo foi submetido ao processo Fenton em *jar test* (Figura 10) a temperatura ambiente (20 ± 5 °C) e sob agitação constante (100 rpm) com 200 mL de manípueira pré-tratada por coagulação seguido de tratamento biológico em sistema de lodo ativado (sem adição de carvão ativado como meio suporte).

FIGURA 10 - JAR TEST UTILIZADO COM 6 EXPERIMENTOS SIMULTÂNEOS DIFERENTES



FONTE: O autor (2017).

Os diferentes experimentos foram feitos testando-se variações no pH, concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} [obtido a partir de solução de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Vetec, Rio de Janeiro, Brasil], de acordo com a Tabela 6. As concentrações trabalhadas foram adaptadas de Rivas e colaboradores (2001), em que foram empregadas altas dosagens de H_2O_2 (de até 400 vezes maior em massa molar) quando comparadas ao Fe^{2+} . Seguiu-se também a metodologia descrita por Guzmán e colaboradores (2016), em que foi estudada a degradação de efluente com alta DQO e foi considerada a razão estequiométrica entre H_2O_2 e a DQO do efluente para estipular a dosagem final do reagente.

TABELA 6 - ORDEM DOS EXPERIMENTOS NO PROCESSO FENTON

Experimentos	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (g L^{-1})	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})
1	3,2	15	60
2	3,2	20	300
3	3,0	10	300
4	2,8	20	180
5	2,8	15	300
6	3,0	20	60
7	3,0	15	180
8	3,2	10	180
9	2,8	10	60

Após o início de cada reação (adição simultânea de H_2O_2 e Fe^{2+}), eram retiradas alíquotas de 1 mL e realizada análise espectrofotométrica por UV-vis para se observar a variação espectral (800-200 nm) ao longo de 120 minutos de tratamento. Em intervalos pré-estabelecidos (a cada 5 min nos primeiros 30 min, a cada 10 min até os 80 min de reação e a cada 20 min até 120 min), essa operação foi repetida. Para finalizar as reações, o pH das amostras foi ajustado para 9,0 com solução de NaOH 1 mol L^{-1} .

As reações de foto-Fenton foram realizadas em reator encamisado, mantendo-se a temperatura ($25 \pm 1^\circ \text{C}$) e agitação (100 rpm) constantes. As condições de pH, concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} foram as mesmas testadas para as reações de Fenton. Ao final, foram avaliadas as variações espectrais das amostras.

4.2.4.4 Reações tipo-Fenton

O resíduo foi submetido ao processo tipo Fenton e foto-Fenton em reator encamisado, mantendo-se a temperatura com o auxílio de banho termostático ($25 \pm$

1° C) e sob agitação constante (90 rpm) em regime batelada (reator semelhante ao utilizado nos processos baseados em ozônio). O pH dos experimentos foi de $3,0 \pm 0,2$ ajustado com solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} e foram estudadas diferentes concentrações de H_2O_2 1000, 3000 e 5000 mg L^{-1}). Nas reações tipo foto-Fenton, foi utilizado o filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio inserido no centro do reator com um bulbo protetor de quartzo (radiação UV-C, $\lambda = 254$ nm). As reações eram iniciadas com a concentração de Fe^{3+} residual da etapa primária de coagulação e a partir da adição de H_2O_2 .

Após o início de cada reação, a cada 5 minutos, alíquotas de 1 ml foram retiradas nos 30 minutos iniciais do processo, a cada 10 minutos nos próximos 50 minutos e a cada 20 minutos nos 40 minutos finais para a análise espectrofotométrica UV-Vis para observar as variações espectrais das amostras (800-200 nm). Ao final dos processos, o efluente foi caracterizado quanto a turbidez, DQO, teor de ferro e condutividade elétrica. Solução de tiosulfato de sódio (1 g L^{-1} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Nuclear Química, Diadema, Brasil) foi utilizada para neutralizar o H_2O_2 residual ao final dos experimentos.

4.3.5 Tratamento terciário II: Adsorção

Os ensaios de adsorção foram divididos em duas fases. Em uma primeira sequência de testes, foram avaliadas diferentes granulometrias e quantidade de carvão ativado. Após a escolha em termos de maiores reduções em DQO e turbidez das amostras, os testes seguiam para variação da temperatura de trabalho.

A adsorção foi conduzida em regime de batelada seguindo a metodologia ASTM D 3860-98 (*Determination of Adsorption Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique*). Os ensaios foram realizados com 30 mL de manipueira tratada por processo biológico (com adição de carvão ativado como meio suporte) em erlenmeyers contendo 0,05, 0,1, 0,5 ou 1,0 g de adsorvente [carvão pulverizado e granulado 20x50 mesh (Carbomafra, Curitiba, Brasil)]. As amostras foram mantidas em agitação de 150 rpm por um período de 120 min a temperatura ambiente (25 °C) em incubadora (Tecnal modelo TE-421, Piracicaba, Brasil). No decorrer dos experimentos, os erlenmeyers foram retirados a cada 5 minutos até os 30 minutos iniciais, a cada 10 minutos até 80 minutos e a cada 20 minutos até o final da avaliação para quantificação da DQO, turbidez e cianeto livre. A quantidade de

carvão em pó e granulado relativa a maior porcentagem de remoção de DQO e turbidez foi escolhida para a outra série de testes, com mesmo volume de amostra, em efluente não tratado e biologicamente tratado, testando-se temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

4.3.6 Testes ecotoxicológicos

A toxicidade do efluente não tratado e pós-tratamentos terciários foi avaliada em microcrustáceos (*Artemia salina*). Também foram utilizadas sementes de alface (*Lactuca sativa*) para avaliação da toxicidade em processos de tratamento baseados em ozônio. Em ambos os casos, os testes foram executados expondo estes indivíduos, em triplicata, a concentrações de efluentes de 10, 100, 250, 500 e 1000 mg L⁻¹.

Para avaliação de toxicidade aguda em microcrustáceo de água salobra/salina *Artemia salina*, foi utilizado o método descrito por Meyer e colaboradores (1982) com adaptações. Solução salina (30 g L⁻¹ de sal marinho em água destilada) de pH controlado foi empregada como meio de eclosão de cistos e manutenção de indivíduos. A eclosão ocorreu ao longo de 24 horas em estufa entre 27-30 °C, sob aeração contínua e ausência de luz. Ao fim deste período, os náuplios foram retirados e reinseridos, sob as mesmas condições, em solução salina livre de cistos não eclodidos por mais 24 horas, a fim de manter estreita a faixa etária entre indivíduos.

Os organismos-teste de 48 horas de vida foram expostos às amostras e aos controles (solução salina como controle negativo e dodecil sulfato de sódio como controle positivo – SDS, Panreac Química, Barcelona, Espanha) ao longo de 48 horas entre 27-30 °C. Ao fim de 24 e 48 horas, foi contabilizado o número de organismos imóveis, característica que evidencia toxicidade aos indivíduos. Os dados foram analisados pelo método Probit (utilizando o software Statística - Stat Soft®, versão 10), com o objetivo de estimar a concentração efetiva a 50% dos indivíduos com 95% de confiabilidade (CE₅₀). Foram consideradas tóxicas as amostras que apresentaram CE₅₀ menores que 1000 ppm (1000 mg L⁻¹).

Os bioensaios com sementes de alface foram conduzidos de acordo com Sobrero e Ronco (2004). Foram utilizadas 10 sementes de alface sobre um disco de papel filtro e colocado em cada placa de Petri (100 mm), sendo adicionado 2,0 mL de amostra de manipueira tratada e sem tratamento nas concentrações supracitadas. As

placas de Petri foram incubadas em estufa a temperatura de 22 ± 2 °C, durante 120 horas. Após o período de incubação, foram contabilizadas as sementes germinadas e foram feitas as medidas das raízes e radículas para o cálculo da germinação absoluta (GA) e índice de germinação (IG) pelas Equações (29) e (30), respectivamente:

$$GA (\%) = \frac{\text{número sementes germinadas}}{\text{número total de sementes}} \quad (29)$$

$$IG (\%) = \frac{\text{número sementes germinadas}}{\text{número de sementes no controle}} \times \frac{\text{comprimento raiz amostra}}{\text{comprimento raiz controle}} \quad (30)$$

Os resultados foram interpretados a partir de teste de médias (teste de Tukey, $\alpha = 0,05$) e foram analisados pelo método Probit para estimar a inibição de crescimento das sementes, utilizando o software Statística - Stat Soft®, versão 10.

4.3.7 Teste de inibição de radicais •OH

A fim de verificar a influência das espécies reativas no tratamento de manipueira, foram realizados experimentos como descritos no item 4.2.4.4 (sistema tipo foto-Fenton) em $[H_2O_2]$ 5000 mg L⁻¹ com adição de 2 mL de solução de sequestrante de radicais t-butanol (Dinâmica, Diadema, Brasil) 1 mol L⁻¹. O volume de solução foi determinado em testes prévios, garantindo o excesso de t-butanol para sequestrar todos os •OH formados durante o POA e, conseqüentemente, inibir as reações de propagação. Análises espectrofotométricas e de turbidez foram executadas aos 5, 10, 15, 30, 45 e 75 minutos de reação para comparar as respostas analíticas no tratamento tipo foto-Fenton e em presença do inibidor de radicais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, apresentam-se todos os dados obtidos na avaliação dos processos sequenciais de tratamentos da manipueira. Os resultados foram subdivididos em 9 seções principais, representando cada etapa da estratégia definida na Figura 10: caracterização físico-química do efluente, tratamentos convencionais de coagulação e lodo ativado, combinados aos processos terciários baseados em ozônio, reações de Fenton e adsorção e teste do tratamento combinado mais efetivo em outros efluentes. Resultados apresentados nos subitens 5.1, 5.2 e 5.4 foram baseados do manuscrito publicado: LEIFELD, V.; TAKASHINA, T. A.; ZENI, J. C.; RIBEIRO, M. A.; IGARASHI-MAFRA, L. Sequential coagulation treatment and processes based on ozone (O_3 , O_3/UV , $O_3/UV/H_2O_2$) for remediation of agro-food industrial wastewater. *Desalination and Water Treatment*, v. 106, p. 80-89, 2018. O item 5.7 foi adaptado da publicação: LEIFELD, V.; SANTOS, T. P. M.; ZELINSKI, D. W.; IGARASHI-MAFRA, L. Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 222, p. 284-292, 2018.

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO EFLUENTE

A Tabela 7 descreve as médias e os respectivos desvio-padrão de algumas características físico-químicas da manipueira sem tratamento utilizada no trabalho.

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DO EFLUENTE DO PROCESSAMENTO DE FARINHA DE MANDIOCA

Parâmetro	Efluente industrial	Extrato aquoso	Literatura*
pH	3,74 ± 0,02	4,36 ± 0,01	5,50
Turbidez (NTU)	171 ± 2	163 ± 3	3910
DQO ($mgO_2 L^{-1}$)	32320 ± 752	16884 ± 1239	60000-100000
COT ($mg L^{-1}$)	2892 ± 6	3024 ± 4	2604
Sólidos Totais (%)	0,912 ± 0,091	0,985 ± 0,102	0,23-0,66
Sólidos Voláteis (%)	0,247 ± 0,117	0,283 ± 0,095	0,06-0,2
Sólidos Fixos (%)	0,665 ± 0,133	0,702 ± 0,124	0,16
Sólidos Sedimentáveis ($mL L^{-1}$)	69 ± 4	75 ± 5	15
Condutividade ($\mu S cm^{-1} 20^\circ C$)	1792 ± 1	1540 ± 2	961
Alcalinidade ($mgCaCO_3 L^{-1}$)	4102 ± 466	3986 ± 399	889
Acidez ($mgCH_3COOH L^{-1}$)	17500 ± 1136	16530 ± 530	5366
Fósforo ($mg L^{-1}$)	3484 ± 87	3192 ± 95	83,3
Fe _{total} ($mg L^{-1}$)	20,6 ± 0,3	17,4 ± 0,4	8

*FONTE: CAMPOS et al., 2006; COLIN et al., 2007; DAMASCENO; CEREDA; PASTORE, 1999; FEIDEN; CEREDA, 2003; FERRAZ; BRUNI; DEL BIANCHI, 2009; MAGALHÃES et al., 2015; RIBAS; BARANA, 2003; SUN et al., 2012.

Comparativamente, a composição química da manipueira é variável, sendo influenciada por fatores como cultivar, condições ambientais de cultivo, processamento para obtenção da farinha de mandioca e dos processos empregados para tratamento do efluente (MAGALHÃES et al., 2014). A manipueira é um resíduo que contém elevada carga orgânica, atribuída a presença de altas concentrações de carboidratos (amido, celulose, hemicelulose), proteínas, sais e outras substâncias (ZHANG et al., 2016), o que eleva seu teor de matéria orgânica (conteúdo encontrado nas frações de sólidos voláteis e medida indiretamente pela DQO). Efluentes agroindustriais têm como característica o grande impacto ambiental quando não tratados e, no geral, não contêm substâncias recalcitrantes (PAULO et al., 2013). No entanto, por natureza, a manipueira apresenta baixo pH, alta DQO, COT e sólidos em suspensão (SUN et al., 2012), evidenciado pelas respostas analíticas obtidas e confirmando sua periculosidade.

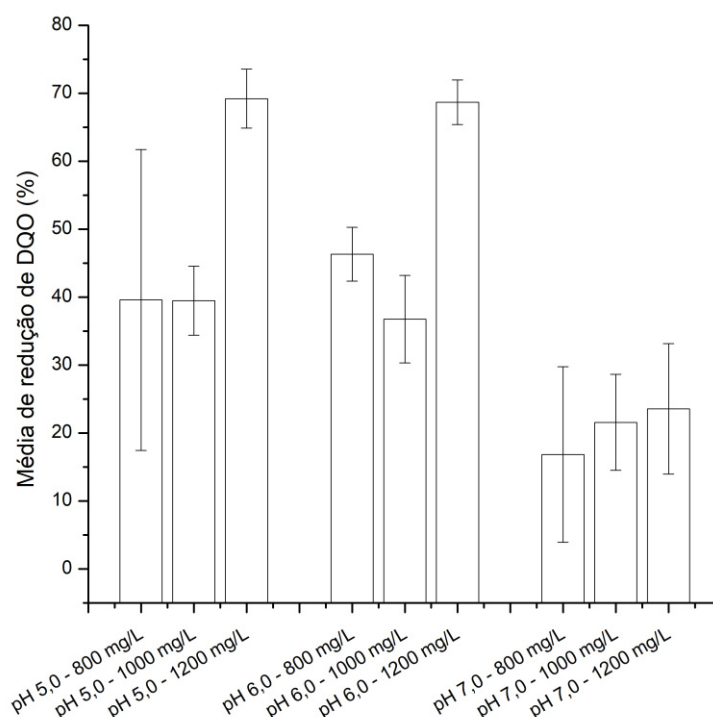
5.2 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

O tratamento primário é uma etapa fundamental para a redução da DQO da manipueira, visto que uma das principais limitações dos POA é a faixa em que se atingem as maiores degradações, em concentrações menores de 5000 mg L^{-1} (ANDREOZZI et al., 1999; RIAÑO; COCA; GARCÍA-GONZÁLEZ, 2014). O FeCl_3 é um agente coagulante que atua em ampla faixa de pH, sendo observada a formação de bons flocos em pH de 4,0 a 11,0 (TEH et al., 2016).

O FeCl_3 é o coagulante mais utilizado no tratamento de efluentes industriais, e é de fundamental importância que sejam avaliados parâmetros de pH e dosagem do sal para melhorar a eficiência dos processos e redução de custos operacionais (THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR; SHINE, 2016). Optou-se pelas concentrações de agente coagulante de 800, 1000 e 1200 mg L^{-1} com base nos estudos de Suarez e colaboradores (2009), em que foram trabalhados o tratamento de efluente real (efluente hospitalar) com DQO na faixa de $375\text{-}2464 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ em concentrações de 0-200 ppm de FeCl_3 . Conhecendo-se a DQO inicial da manipueira, as concentrações de FeCl_3 foram sextuplicadas para acompanhar a proporção encontrada na literatura.

A Figura 11 apresenta as médias de redução de DQO das amostras (diferença entre DQO do efluente bruto e DQO pós tratamento primário) nos ensaios de coagulação/floculação nas condições de pH e concentração de FeCl_3 propostas.

FIGURA 11 - PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE DQO EM FUNÇÃO DO pH EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FeCl_3 NA COAGULAÇÃO DE MANIPUEIRA

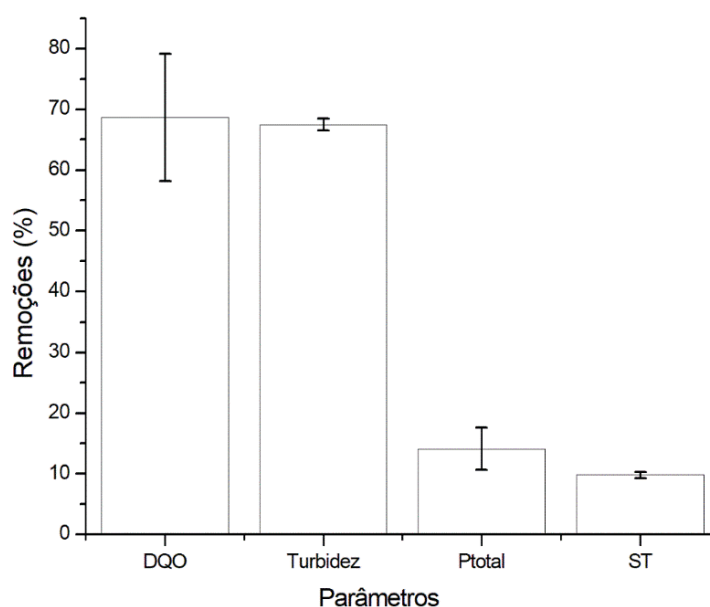


Foram obtidas reduções significativas ($p < 0,05$) no parâmetro DQO nos tratamentos com FeCl_3 (concentração de 1200 mg L^{-1}) em pH 5,0 e 6,0. Para o tratamento sequencial de ozonização, optou-se pelas condições iniciais do experimento 1 (pH = 6,0, $1200 \text{ mg L}^{-1} \text{FeCl}_3$), uma vez que a decomposição do ozônio, por exemplo, é favorecida em pH próximo ao alcalino (ASSALIN et al., 2004) e por não haver diferença estatística ($p > 0,05$) entre a média de DQO em pH 5,0 e 6,0 (11600 e $11689 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). Além disso, a literatura indica que efluentes com altas concentrações de íons bicarbonato (representado pelos dados de alcalinidade) tendem a ser fortes inibidores das reações indiretas entre os radicais hidroxila e a matéria orgânica. Uma vez que carbono inorgânico atua como sequestrador de radicais hidroxila, a taxa de reação dos compostos orgânicos com os radicais é

insignificante e a oxidação direta com substratos orgânicos se torna predominante (RIAÑO; COCA; GARCÍA-GONZÁLEZ, 2014). Portanto, para o tratamento de manipueira, é interessante favorecer as reações com ozônio via mecanismo direto.

Na Figura 12, observa-se a redução em porcentagem de turbidez, DQO, fósforo e sólidos totais da manipueira tratada por coagulação/floculação em pH 6,0 e concentração de 1200 mg L⁻¹ de FeCl₃.

FIGURA 12 - PORCENTAGEM DE REDUÇÃO DOS PARÂMETROS DQO, TURBIDEZ, FÓSFORO E SÓLIDOS TOTAIS EM MANIPUEIRA APÓS COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO



É possível afirmar que o tratamento primário contribuiu para o decaimento de parâmetros fundamentais para o controle do tratamento de águas residuais de mandioca, possibilitando processos sequenciais de tratamentos terciários.

5.3 SISTEMA DE LODO ATIVADO

A Tabela 8 apresenta a caracterização do inóculo no período de adaptação do sistema de lodo ativado à manipueira em termos de razão de sedimentabilidade (RS30), sólidos suspensos totais (SST) e a relação alimento/microrganismo (A/M) utilizada ponto a ponto nos reatores com (reator A) e sem (reator B) adição de carvão em pó como meio suporte.

TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO DO LODO (RAZÃO DE SEDIMENTABILIDADE, SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS E RELAÇÃO ALIMENTO/MICRORGANISMO) NA FASE DE ACLIMATAÇÃO

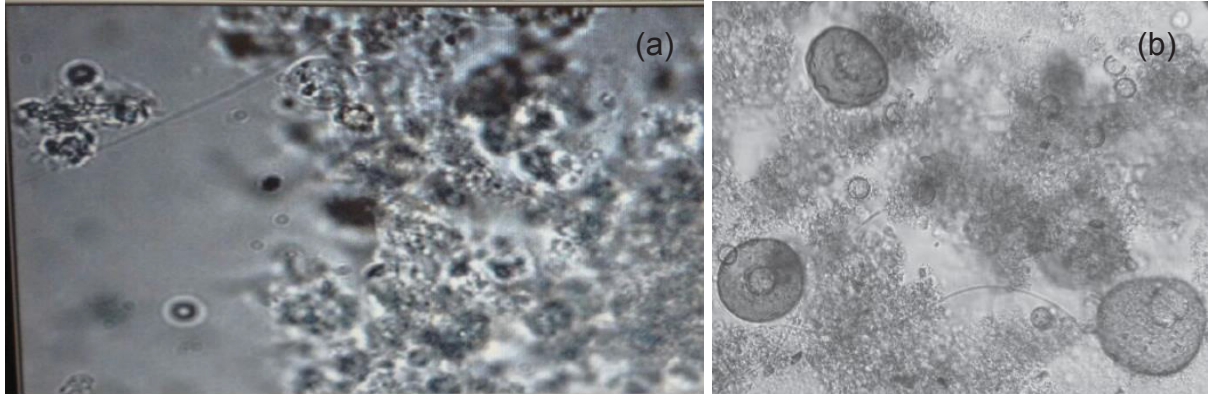
Coleta (dias)	A			B		
	RS30 (mL)	SST (g L ⁻¹)	A/M (kg _{DQO} kg ⁻¹ _{SST} d ⁻¹)	RS30 (mL)	SST (g L ⁻¹)	A/M (kg _{DQO} kg ⁻¹ _{SST} d ⁻¹)
1	46	2,810	0,20	46	2,810	0,20
2	42	2,484	0,34	48	2,504	0,34
3	58	2,399	0,15	60	2,316	0,15
4	38	2,033	0,15	42	1,733	0,16
5	28	1,542	0,20	32	1,494	0,20
6	43	1,815	0,16	56	1,804	0,16
7	30	2,614	0,14	35	2,220	0,13
8	27	2,417	0,13	38	2,250	0,13

*Características do lodo imediatamente após a coleta na ETE: RS30 = 61 mL; SST = 2,829 g L⁻¹; DQO_{esgoto} = 11873 mgO₂ L⁻¹; DQO_{sobrenadante tratado} = 1946 mgO₂ L⁻¹.

Os flocos biológicos do lodo constituem um microsistema complexo de bactérias, fungos, protozoários e micrometazoários, extremamente sensíveis às condições físico-químicas e ambientais a que são submetidos. Se for observado aumento da biomassa do lodo, entende-se que há crescimento da microflora e consumo de substrato. Já sua redução pode ser interpretada como falta de qualidade do alimento fornecido aos organismos e/ou toxicidade do substrato, levando a redução da biomassa (BENTO et al., 2005). A medida em que a manipueira foi incorporada ao lodo, observou-se a redução no teor de SST e RS30, ou seja, parte desta microflora não resistiu ao potencial tóxico da manipueira, perdendo-se a qualidade dos flocos de lodo, observando-se o cisalhamento dos mesmos (ou seja, redução no seu volume).

Para verificar a viabilidade do sistema em termos de integridade de flocos e presença de consórcio de organismos próprios do sistema após a aclimação, o lodo sanitário foi submetido a análise microscópica. Na Figura 13, verifica-se os flocos de lodo após a aclimação com manipueira e na Figura 14, um destaque para um organismo ciliado natante, mais frequentemente encontrados em sistemas de lodos ativados. Eles alimentam-se de bactérias e pequenos flagelados, mais raramente também de ciliados e até outros metazoários. Sua presença reduz a biomassa suspensa total e melhora a clarificação de efluentes (JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE et al., 2015).

FIGURA 13- (A) LODO JOVEM; FLOCOS MAIORES E COMPACTOS. AMPLIAÇÃO 40X. (B) COMPARAÇÃO COM A LITERATURA DOS FLOCOS BEM DEFINIDOS DE SISTEMA DE LODO ATIVADO EM REATOR HÍBRIDO EM BATELADAS SEQUENCIAIS, AMPLIAÇÃO 100X



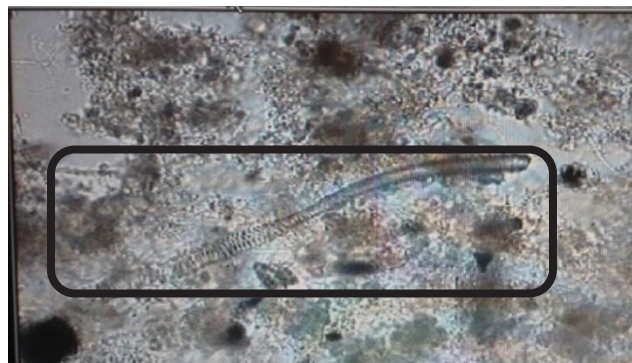
FONTE: FIGURA (A) O autor (2017); FIGURA (B) LAMEGO NETO; COSTA, 2011.

FIGURA 14 - CILIADO LIVRE. AMPLIAÇÃO 100X.



Comparativamente, a Figura 15 mostra um lodo de idade avançada proveniente da mesma ETE após tratamento biológico da manipueira, com flocos menores e microflora considerada indesejada no sistema, entre eles o nematoide em destaque. Este tipo de organismo é capaz de furar os flocos de lodo e é predador de organismos livres benéficos ao sistema.

FIGURA 15 - LODO COM IDADE AVANÇADA. DESTAQUE PARA PRESENÇA DE NEMATOIDE. AMPLIAÇÃO 20X



Com a disponibilidade de um lodo denso e microflora própria, o sobrenadante do lodo foi então substituído totalmente por manipueira. A partir de 4 h de aeração, foram coletadas amostras de hora em hora para acompanhamento da remoção da DQO do efluente, sendo os resultados apresentados na Tabela 9 para ambos os reatores estudados. Ao final do tratamento, também foram obtidos dados de SST e RS30.

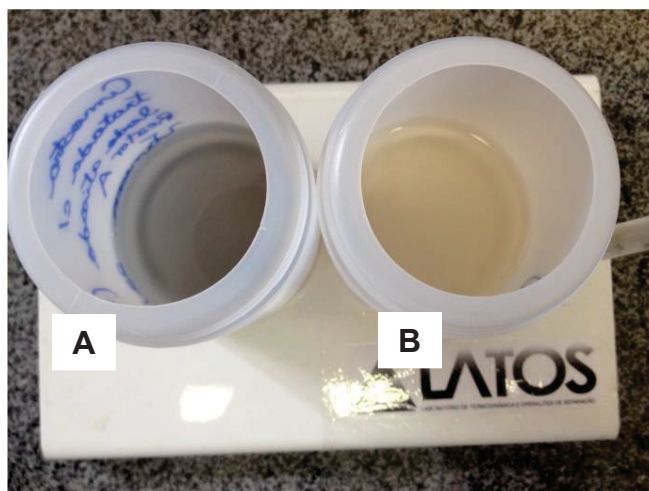
TABELA 9 - DQO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) DA MANIPUEIRA DURANTE O TRATAMENTO EM LODO ATIVADO, SST (g L^{-1}) E RS30 (mL) FINAIS DO LODO

		DQO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	
		A	B
	0	32320	32320
	4 h	13853	17773
	5 h	11573	20827
	6 h	11787	13000
	7 h	12820	12753
	8 h	10087	11593
	SST (g L^{-1})	4,574	3,394
	RS30 (mL)	27	26

Pode-se observar que o tratamento biológico contribuiu para a redução de grande parte da carga orgânica do efluente, porém sem diferença na adição ou abstenção de carvão, alcançando reduções de DQO na faixa de 68,8% no reator A e 64,1% no reator B. O RS30 manteve-se praticamente constante para o reator A e diminuiu drasticamente em B. Quanto ao SST, houve um aumento em relação aos teores encontrados no período da aclimação; atribui-se ao conteúdo de sólidos proveniente da manipueira que serviu de substrato para alimentação do sistema.

A Figura 16 mostra o resultado visual do efluente na saída do sistema de lodo ativado dos reatores A e B.

FIGURA 16 - APARÊNCIA DO EFLUENTE NA SAÍDA DOS REATORES BIOLÓGICOS

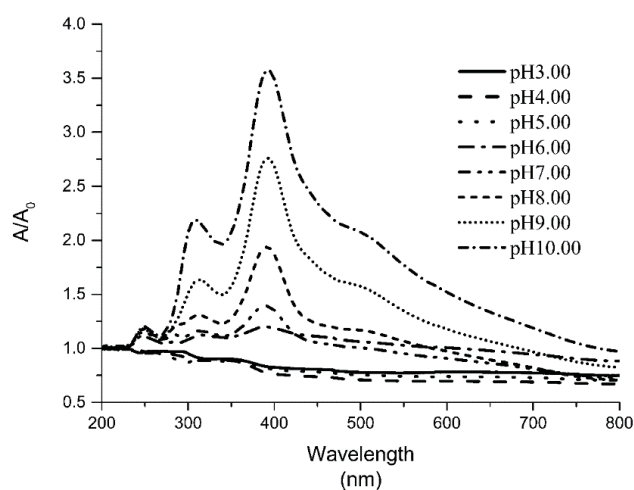


5.4 O₃, O₃/UV E O₃/UV/H₂O₂

5.4.1 Modelo cinético da variação na absorbância de manipueira após ozonização

A Figura 17 apresenta varreduras espectrais UV-Vis da manipueira em diferentes condições de pH. A_0 é o mesmo para todos os experimentos e corresponde ao efluente da mandioca sem correção de pH (efluente bruto). A relação A/A_0 é comumente utilizada para verificação de picos característicos de componentes químicos em amostras e foram utilizadas variações de pH para evidenciar o pico de absorção do efluente estudado. Com o aumento de pH, a banda de absorção torna-se mais evidente.

FIGURA 17 - VARIAÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE MANIPUEIRA 800 A 200 nm EM pH 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 E 10,0



Para ajuste do modelo cinético proposto, utilizou-se absorvâncias em comprimento de onda de 393 nm, pico identificado por varreduras espectrais entre 200-800 nm. A determinação das constantes cinéticas em processos de tratamento de efluentes é uma importante ferramenta para descrever e prever a performance do sistema (SUN, 2012). Neste caso, a aplicação de um modelo para acompanhar o decaimento da absorvância de amostras submetidas a ozonização foi proposta pela simplicidade na técnica de avaliação e por haver uma relação linear entre absorvância e concentração da matriz de interesse, bem como estar atrelada à dados de turbidez e cor. Esta abordagem foi baseada nos estudos de Paździor e colaboradores (2017), que trabalharam com cinética de reações em termos de decaimento da absorvância, enfatizando a importância do ozônio na descoloração de efluentes.

Para a aplicação de um modelo cinético com o objetivo de analisar as concentrações de efluentes derivadas do processamento de mandioca, P_m , considerou-se a seguinte reação homogênea:



em que P_m é o efluente inicial e C_m o efluente tratado. De acordo com Fogler (2016), a taxa de reação é considerada como:

$$-P_m = k_m C_m^\alpha C_{O_3}^\beta \quad (32)$$

em que k_m é a constante de velocidade de reação, C_m a concentração de manipueira, C_{O_3} a concentração de ozônio, α a ordem de reação e β a ordem de reação de ozônio.

Desta forma, o modelo cinético aqui proposto considera o processo em batelada. Por consequência, a equação do balanço de massa é dada como:

$$A = E - S + G - C \quad (33)$$

em que A é a taxa de massa de efluente acumulada, E a taxa de efluente que entra no reator, S a taxa de massa de efluente que sai do reator, G a taxa de massa de efluente que é gerada no reator e C a taxa de massa de efluente que é consumida no reator. Ao se considerar o processo em batelada, tem-se que $E = 0$, $S = 0$, ou seja, nenhum componente entra ou sai do reator. Também se considera que nenhum outro componente é gerado no interior do reator. Assim, a taxa de mudança de massa consumida de efluente (C_p) em relação ao tempo é igual a P_m ; portanto, C_p pode ser descrito por:

$$\frac{dC_p}{dt} = -k_m C_m^\alpha C_{O_3}^\beta \quad (34)$$

Considerando que o fluxo de ozônio é suficientemente alto para que haja saturação dentro do reator, tem-se que $C_{O_3}^\beta = k_0$ (k_0 sendo a concentração de ozônio, constante no sistema). Considerando-se também que a concentração de efluente da amostra é proporcional à absorbância a um determinado comprimento de onda, $C_p = k_a A_\lambda$ (A_λ sendo a absorbância no comprimento de onda avaliado). Assim, a equação diferencial ordinária de primeira ordem é obtida:

$$\frac{dA_\lambda}{dt} = -k_m k_0 k_a^{\alpha-1} A_\lambda^\alpha \quad (35)$$

Portanto, a solução da equação Equação 35 nos intervalos de $[A_0, A]$ e no período de tempo $[t_0, t]$, é dada pela Equação (36):

$$A(t) = \left(A_0^{1-\alpha} - k_m k_0 k_a^{\alpha-1} (1-\alpha)(t-t_0) \right)^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (36)$$

em que $A(t)$ é a absorbância em um dado tempo (t) e A_0 a absorbância inicial.

Uma vez que k_m e k_0 são constantes, podem ser considerados como um único coeficiente $k' = C_a e^{\frac{-E_a}{RT}}$ (equação de Arrhenius), em que k' é a constante de velocidade de reação, C_a a constante de Arrhenius, E_a a energia de ativação, R é a constante dos gases ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$) e temperatura T em Kelvin. Assim, é possível generalizar a Equação (36) na forma:

$$A(t) = \left[A_0^{1-\alpha} - C_a e^{\frac{-E_a}{RT}} k_a^{\alpha-1} (1-\alpha)(t-t_0) \right]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (37)$$

Com a Equação (37) e o método de mínimos quadrados, foi realizado o ajuste dos espectros de absorbância para obtenção dos parâmetros E_a , C_a , α e k .

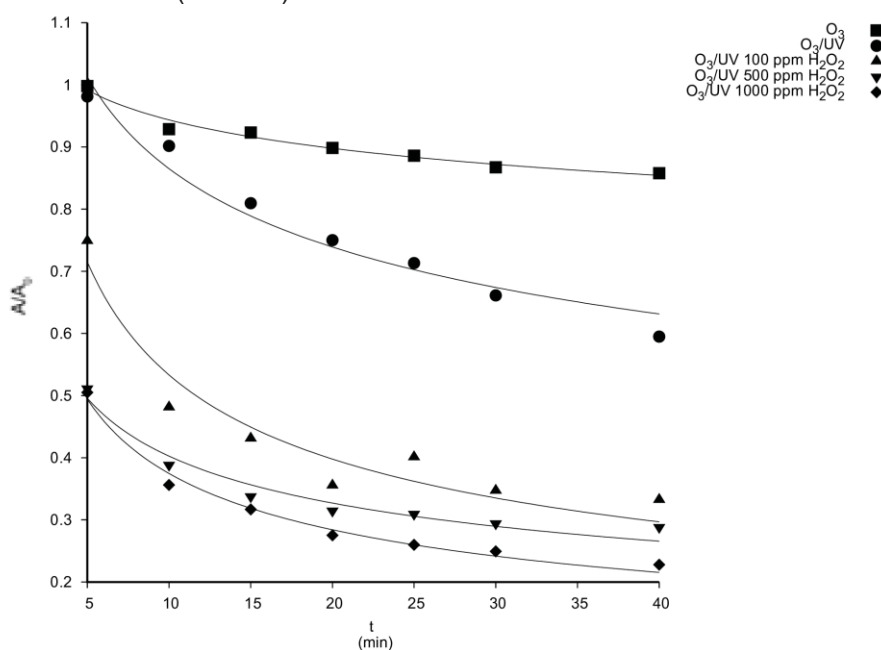
Os parâmetros de ajustes do modelo cinético Equação (37) para as amostras tratadas de manipueira por ozonização, O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$ estão descritos na Tabela 10. Quanto às escolhas nas condições aplicadas aos processos, as concentrações de H_2O_2 foram baseadas nos estudos de Rodríguez-Chueca e colaboradores (2016), Riaño e colaboradores (2014) e Cao e Mehvar (2011), em que foram obtidas respostas analíticas satisfatórias, principalmente no que diz respeito à remoção da carga orgânica no tratamento de efluentes do processamento de alimentos através de POAs.

TABELA 10 - PARÂMETROS DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DOS PROCESSOS AVALIADOS

	O ₃	O ₃ /UV	O ₃ /UV 100 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	O ₃ /UV 500 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	O ₃ /UV 1000 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂
α	1,0013	1,0356	1,0021	1,0634	1,0200
E_a (J mol ⁻¹)	4585,35	56414,8	2106,75	4437,9	1090,82
k (s ⁻¹)	$1,104 \times 10^{-3}$	$1,507 \times 10^{-3}$	$1,513 \times 10^{-3}$	$2,235 \times 10^{-3}$	$2,236 \times 10^{-3}$
C_a (s ⁻¹)	50,0882	35,1671	50,8341	52,2168	50,1466
R^2	0,9798	0,9796	0,9896	0,9293	0,9631

A Figura 18 apresenta o ajuste do modelo aos dados experimentais dos processos avaliados.

FIGURA 18 - EVOLUÇÃO DO DECAIMENTO DA ABSORBÂNCIA EM 393 NM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NOS DIFERENTES SISTEMAS DE OZONIZAÇÃO (O₃, O₃/UV, O₃/UV/H₂O₂ EM 100, 500 E 1000 MG L⁻¹). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS)



Foi possível verificar que nos processos com O₃, O₃/UV e O₃/UV/H₂O₂ (100, 500 e 1000 mg L⁻¹ de H₂O₂) houve uma remoção acelerada de matéria orgânica devido ao decaimento acentuado da absorbância entre 5 e 25 minutos, seguida de um estágio de degradação mais lenta entre 30 e 40 minutos, justificando-se o processo de ozonização em até 40 minutos de reação.

A constante cinética de velocidade (k) ao empregar o sistema O₃/UV/H₂O₂ foi duas vezes superior ao tratamento com uso exclusivo de O₃ comportamento esperado

nos processos de tratamento de efluentes baseados em ozônio (LUCAS et al., 2009; LUCAS; PERES; PUMA, 2010). Maiores constantes cinéticas foram encontradas com utilização de peróxido 500 e 1000 mg L⁻¹.

As reduções nos valores das absorbâncias foram mais significativas no processo combinado O₃/UV/H₂O₂. Para os ensaios utilizando 500 e 1000 mg L⁻¹ de H₂O₂, notou-se que nos primeiros 10 minutos de reação, a manipueira tem sua coloração alterada e melhorada, sendo este o período mais representativo na ozonização combinada a UV e H₂O₂ do efluente, indicando a potencialidade destes processos avançados para degradação da cor. Estes resultados indicam que no início da reação, os compostos facilmente oxidáveis são removidos e no decorrer do processo de oxidação estes compostos se tornam menos disponíveis e alguns intermediários gerados tornam-se sequestradores de radicais hidroxilas, competindo radicais com moléculas não degradadas (GUZMÁN et al., 2016). O ozônio isoladamente não apresentou resultados satisfatórios, visto que a absorbância se manteve próxima de 1,0, mesmo após 40 minutos de reação. Com o sistema O₃/UV, menores absorbâncias foram obtidas após 40 minutos de reação, tempo bastante prolongado frente ao tratamento combinado O₃/UV/H₂O₂, em que se obtiveram relações ainda menores e com tempo mais curto da ozonização.

Dados na literatura indicam que nos estágios iniciais da ozonização em pH acidificados, as reações diretas com ozônio molecular ocorrem e reagem com ligações duplas e grupos funcionais de compostos orgânicos presentes no efluente, causando oxidação incompleta, com a geração de intermediários resistentes às reações de oxidação em cadeia desempenhada pelo ozônio (ASHRAF et al., 2016; GUZMÁN et al., 2016). Nesta etapa, portanto, é verificada alta remoção de cor – indicada pelos dados de absorbância – bem como a formação de moléculas que mantém o efluente resistente a remoção de DQO e COT, como pode ser observado nos dados da manipueira tratada (Tabela 11).

Outro ponto importante é o papel do UV e H₂O₂ isolados e seu efeito combinado. Neste trabalho, esses sistemas não foram utilizados por relatos na literatura atual de baixa eficiência desses processos no tratamento de efluentes. A fotólise com ultravioleta é geralmente utilizada para fins de desinfecção e depende da capacidade dos compostos de absorver a luz emitida (MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010). A eficiência da fotólise direta é melhorada quando a irradiação é combinada

com peróxido de hidrogênio, cuja dissociação fotocatalítica fornece energia suficiente para quebrar ligações O-O e produzir radicais $\bullet\text{OH}$, facilitando assim os processos de degradação de diferentes compostos. Peróxido de hidrogênio tem um potencial oxidante relativamente elevado (E^0 1.77 V), mas isoladamente não leva a geração de radicais hidroxila. As lentas taxas de reação tornam o processo ineficaz ao oxidar poluentes mais refratários e recalcitrantes. Além disso, o H_2O_2 para ser considerado um POA deve ser combinado a um outro agente, como por exemplo o UV (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Como resultado dos tratamentos estudados, a absorbância em 393 nm apresentou decaimentos representativos, com destaque para o sistema $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, que apresentou reduções significativas também em turbidez. O modelo proposto possui uma minimização dos erros para uma estimativa das absorbâncias que eventualmente são proporcionais a concentração da matéria orgânica, cor e turbidez. Tal estimativa e minimização de erros é dado pelo R^2 , que mostra a qualidade dos ajustes, atingindo-se R^2 entre 0,93 e 0,99.

Os resultados modelados pela Equação 37 estão de acordo com os encontrados na Tabela 11, pois após o tratamento via ozonização e suas combinações, observa-se o decaimento de parâmetros físico-químicos do efluente. A Tabela 11 apresenta as médias de turbidez, DQO, COT, ST, SV e SF no efluente pré-tratado por coagulação e após os processos de ozonização.

TABELA 11 - MÉDIA* DA CARACTERIZAÇÃO DA MANIPUEIRA PRÉ-TRATADA E TRATADA COM O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 100, 500 E 1000 mg L^{-1}

	Turbidez (NTU)	DQO (mg L^{-1})	COT (mg L^{-1})	ST** (%)	SV*** (%)	SF (%)****
Efluente coagulado	55,6 \pm 0,6	11953 \pm 94	3181 \pm 8	0,826 \pm 0,004	0,678 \pm 0,006	0,147 \pm 0,010
O_3	44,7 ^a \pm 0,5	7107 ^a \pm 706	2880 ^c \pm 30	0,734 ^b \pm 0,006	0,597 ^b \pm 0,017	0,137 ^c \pm 0,011
O_3/UV	9,3 ^c \pm 0,3	7642 ^a \pm 139	3141 ^b \pm 24	0,811 ^a \pm 0,021	0,668 ^a \pm 0,020	0,143 ^c \pm 0,001
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1000 mg L^{-1}	2,7 ^e \pm 0,2	7375 ^a \pm 234	3001 ^d \pm 20	0,861 ^c \pm 0,015	0,571 ^b \pm 0,007	0,289 ^a \pm 0,007
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 500 mg L^{-1}	6,4 ^d \pm 0,3	7309 ^a \pm 214	2986 ^d \pm 36	0,877 ^c	0,622 ^{a,b}	0,254 ^b
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 100 mg L^{-1}	15,7 ^b \pm 0,3	7053 ^a \pm 47	3441 ^a \pm 37	0,892 ^c \pm 0,005	0,621 ^{a,b} \pm 0,014	0,271 ^{a,b} \pm 0,009

*NOTA: Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Tukey a 5%.

**Sólidos totais

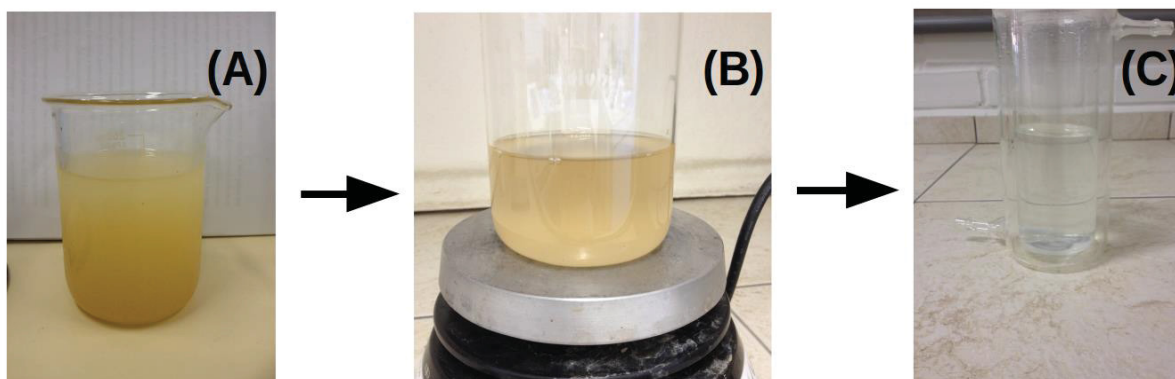
***Sólidos voláteis

****Sólidos fixos

Em turbidez, todos os tratamentos diferiram entre si significativamente, podendo-se afirmar que para este parâmetro, maior redução (95%) foi obtida no processo de $O_3/UV/H_2O_2$ 1000 mg L⁻¹. No parâmetro de DQO, não houve diferença estatística nos diferentes tratamentos aplicados, mas foram observadas reduções em matéria orgânica superiores a 30% a partir do efluente bruto. Para COT, a combinação $O_3/UV/H_2O_2$ com concentrações de peróxido de 500 e 100 não diferiram entre si, sendo que as demais amostras tiveram diferenças significativas na redução deste parâmetro, porém, baixas remoções foram observadas em todos os tratamentos. A inclusão de peróxido e UV, em geral, melhora os resultados dos POAs, devido a fotólise do ozônio, melhor transferência de massa do mesmo e maior geração de radicais hidroxila (LUCAS PERES; PUMA, 2010). No entanto, a dose de peróxido deve ser cuidadosamente ajustada, pois concentrações acima de valores ótimos, tornam o H_2O_2 um sequestrador de radicais (LIN et al., 2009), impedindo a mineralização dos mais variados compostos orgânicos (GUZMÁN et al., 2016). No presente estudo, pode-se afirmar que concentrações de 500 e 100 mg L⁻¹ de H_2O_2 foram insuficientes para alcançar maiores eficiências em termos de degradação, indicando que 1000 mg L⁻¹ de peróxido ou maiores tem grande potencial para decomposição do efluente. Em termos de sólidos totais, voláteis e fixos, melhores resultados foram obtidos com o O_3 , com redução máxima de 12%. O pH nos experimentos baseados em ozônio, mesmo nos sistemas combinados com UV e H_2O_2 , manteve-se muito próximo ao valor inicial, em média $5,11 \pm 0,37$.

A Figura 19 mostra os resultados qualitativos do tratamento sequencial da manipueira por coagulação seguida de ozonização (sistema $O_3/UV/H_2O_2$ 1000 mg L⁻¹).

FIGURA 19 - APARÊNCIA DO EFLUENTE ESTUDADO (A) EFLUENTE BRUTO (B) EFLUENTE APÓS A ETAPA DE COAGULAÇÃO (C) EFLUENTE APÓS COAGULAÇÃO + O₃/UV/H₂O₂ 1000 mg L⁻¹

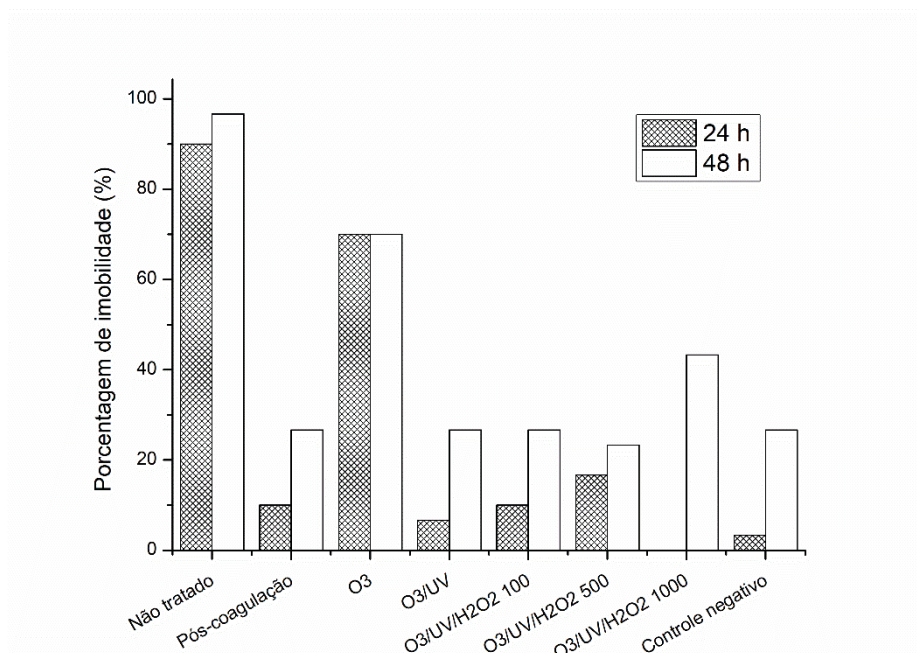


5.4.2 Ecotoxicidade: *Artemia salina* e *Lactuca sativa*

Testes de toxicidade são fundamentais na avaliação dos efeitos em escala ambiental quando se considera o lançamento dos efluentes industriais. Devido a inviabilidade de detectar-se isoladamente todas as substâncias contidas nessa mistura complexa, as condições controladas e padronizadas dos ensaios auxiliam na comparação de sensibilidade de diferentes organismos frente a variadas moléculas, antes e após seu tratamento (COSTA et al., 2008). Neste trabalho, optou-se pelos organismos-testes *Artemia salina* e *Lactuca sativa*, pelo baixo custo na execução dos ensaios, resultados obtidos com rapidez e por serem métodos mais simples quando comparados a outras avaliações ecotoxicológicas (PALÁCIO et al., 2009).

A Figura 20 mostra a porcentagem de imobilidade do microcrustáceo *Artemia salina* em manipueira não tratada, tratada por coagulação, seguida de ozonização e suas combinações, em 24 e 48 h de incubação, em concentração de 100% de efluente.

FIGURA 20 - PORCENTAGEM DE IMOBILIDADE DE *ARTEMIA SALINA* EM MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO, PÓS-COAGULAÇÃO, PÓS-TRATAMENTOS TERCIÁRIOS (O₃, O₃/UV, O₃/UV/H₂O₂) E CONTROLE NEGATIVO



Pode-se observar que o efluente bruto apresenta maior resposta sobre a imobilidade dos microcrustáceos, em 24 e 48 h. Após os processos sequenciais de coagulação e O₃/UV, O₃/UV/H₂O₂, a porcentagem de imobilidade decresceu conforme a aplicação dos tratamentos, com exceção do uso exclusivo de ozônio, em que se obteve maior imobilidade dos indivíduos quando comparados aos demais efluentes tratados. Como o efluente industrial representa uma amostra de natureza complexa, uma vez que é constituído por uma variedade de substâncias químicas, e em um mesmo tempo de exposição houve respostas diferentes ao efluente não tratado e após os tratamentos, fica claro que não há mesma composição química em ambas as situações. Assim, os testes de toxicidade indicaram a modificação estrutural dos componentes orgânicos da manipueira, uma vez que a toxicidade do efluente bruto foi muito maior quando comparada à menor toxicidade do efluente após os tratamentos avaliados.

A CE₅₀ do controle positivo SDS em 24 horas foi de 22,58 µg mL⁻¹. Apesar de considerado acima do limite admitido (13,3 a 19,9 µg mL⁻¹), a mortalidade do controle negativo foi menor que 4 % em 24 h de incubação, o que permitiu a validação do teste (AQUINO et al., 2016). Os resultados do bioensaio (analisados pelo método Probit) indicaram o aumento da concentração efetiva (concentração de amostra que causa

um efeito agudo – neste caso, a imobilidade - a 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste) da manipueira pós-tratamento de ozonização em 24 horas de incubação (Tabela 12). As amostras tratadas via coagulação, coagulação seguida de O₃/UV e O₃/UV/H₂O₂ nas três concentrações de peróxido apresentaram baixa toxicidade para o microcrustáceo em 24 h e 48 h (CE₅₀ > 1000 µg/mL, o que não permite estabelecer a faixa de CE₅₀ nestes casos), sendo consideradas tóxicas amostras que apresentam CE₅₀ < 500 µg/mL (AMARANTE et al., 2011).

TABELA 12 - CE₅₀ (EM µg mL⁻¹) DO EFLUENTE SEM TRATAMENTO E OZONIZADO EM 24 E 48 HORAS DE INCUBAÇÃO DA *ARTEMIA SALINA*

CE ₅₀ (intervalo de confiança 95%)	Efluente bruto		Efluente final	
	24 h	48 h	24 h	48 h
	573,78 (539,26 – 608,30)	102,38 (74,44 – 130,34)	685,87 (638,41 – 733,34)	28,59 (15,31 – 41,86)

*Relação grau de toxicidade e CE₅₀ - baixa toxicidade: CE₅₀ > 500 µg/mL; moderada toxicidade: 100 µg/mL < CE₅₀ < 500 µg/mL; alta toxicidade: CE₅₀ < 100 µg/mL (AMARANTE et al., 2011)

Estes resultados, de acordo com a literatura (AMARANTE et al., 2011), permitem assumir que em 24 horas a manipueira, tratada ou não, apresenta baixa toxicidade para *Artemia salina*, sendo que a maior CE₅₀ após ozonização indica a redução no potencial de periculosidade do efluente após tratamento. Já em 48 horas, o efluente apresentou toxicidade moderada e alta, pré e pós-tratamento, respectivamente. Assim, observou-se o agravamento de toxicidade ao longo do ensaio. Comprova-se que, em alguns casos, um maior período de exposição do microcrustáceo proporciona migração entre classificações, às vezes de forma representativa. Uma amostra considerada não tóxica, em um período de maior exposição, pode apresentar níveis de toxicidade consideráveis, que deixariam de ser observados em apenas uma etapa de teste. Em geral, quanto maior tempo de exposição (tanto da amostra nos tratamentos com POAs como de avaliação do potencial tóxico), maiores inibições são verificadas nos organismos-teste (CARLOS et al., 2012).

Buscas na literatura reforçam que *Artemia salina* é um bioindicador representativo nas pesquisas, pois é capaz de assinalar toxicidade em efluentes sintéticos e reais das mais diversas fontes (ALMEIDA, CORSO, 2016; COSTA FILHO et al., 2016; MORAES JR., BIDOIA, 2015; PALÁCIO et al., 2009; SILVA et al., 2013). Úteis na identificação de metabólitos formados durante os processos de oxidação

avançada, complementam os métodos físico-químicos tradicionais de monitoramento do tratamento de efluentes. Com os resultados de toxicidade aguda em *Artemia salina*, pode-se afirmar que, para este organismo teste, a coagulação combinada aos POA's baseados em que combinam O₃/UV e O₃/UV/H₂O₂ tem viabilidade ecotoxicológica como etapa do processo de tratamento de manipueira.

A Tabela 13 resume os dados obtidos para toxicidade em sementes de alface da manipueira bruta e após ozonização, em termos de germinação absoluta e índice de germinação.

TABELA 13 - MÉDIAS DA PORCENTAGEM DE GERMINAÇÃO ABSOLUTA E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DAS SEMENTES DE ALFACE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO (EFLUENTE BRUTO) E TRATADA (EFLUENTE FINAL)

Concentração efluente (mg L ⁻¹)	Efluente bruto		Efluente final	
	GA	IG	GA	IG
10	100	74	87	71
100	87	67	93	87
250	87	68	93	79
500	93	73	90	73
1000	93	75	87	72

Outra avaliação realizada em relação as sementes de alface foi o crescimento da raiz e radícula das plântulas (Tabela 14).

TABELA 14 - MÉDIAS* DOS VALORES DE COMPRIMENTO (cm) DAS RAÍZES E RADÍCULAS EM PRESENÇA DE MANIPUEIRA BRUTA E APÓS OZONIZAÇÃO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Concentração efluente (mg L ⁻¹)	Efluente bruto		Efluente final	
	Raiz	Radícula	Raiz	Radícula
0	2,00 ^a	3,52 ^a	2,00 ^a	3,52 ^a
10	1,48 ^{a,b}	2,54 ^b	1,60 ^a	2,79 ^b
100	1,49 ^b	2,52 ^b	2,28 ^a	2,79 ^b
250	1,56 ^b	2,70 ^b	1,66 ^a	2,94 ^b
500	1,62 ^{a,b}	2,64 ^b	1,54 ^a	2,84 ^b
1000	1,58 ^{a,b}	2,61 ^b	1,71 ^a	2,76 ^b

*Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Tukey a 5%.

A ozonização apresentou baixa toxicidade frente ao organismo-teste *Lactuca sativa*, mesmo em altas concentrações de manipueira. Pelos resultados do índice de germinação e comprimentos da raiz e radícula, pôde-se observar que o efluente bruto apresentou maiores efeitos (porém não significativos estatisticamente) sobre as sementes, levando a menores índices e comprimento das plântulas. Assim, a concentração estimada de efluente que influencia na inibição do crescimento neste bioensaio foi de 3640,19 (3586,01 – 3694,36) mg L⁻¹ do efluente bruto e 2204,27

(2126,09 – 2282,45) mg L⁻¹ do efluente ozonizado; ou seja, nas concentrações de efluente trabalhadas, este é considerado não-tóxico para as sementes de alface. Resultados similares foram encontrados no estudo de Silva e colaboradores (2013), em que foi avaliada a degradação do corante Remazol Brilliant Blue R pela atividade de peroxidase das cascas de soja. As sementes de alface não apresentaram inibição de crescimento significativa no efluente sintético, antes e após o tratamento. Por outro lado, com *Artemia salina*, a toxicidade do meio foi reduzida após tratamento.

Os ensaios de toxicidade aguda após tratamentos baseados em ozônio, bem como outros encontrados na literatura (MORAES JR; BIDOIA, 2015; SILVA et al., 2013; PALÁCIO et al., 2009) reforçam a importância dos testes como ferramenta preliminar na avaliação da eficiência dos processos em termos de geração de intermediários, bem como o grau de segurança ambiental do efluente tratado.

5.5 O₃ E O₃/H₂O₂

5.5.1 Decaimento dos parâmetros DQO, turbidez e absorvância

Nas Figuras 21 e 22 estão representadas as porcentagens de redução global dos parâmetros turbidez, DQO e absorvância (393 nm) após tratamento sequencial coagulação + O₃ e O₃/H₂O₂, respectivamente.

FIGURA 21 - REDUÇÃO (EM %) DOS PARÂMETROS DQO, TURBIDEZ E ABSORVÂNCIA A 393 NM NOS TRATAMENTOS DE OZONIZAÇÃO NAS CONDIÇÕES 1) pH 3,0, [O₃] 10%; 2) pH 9,0, [O₃] 10%; 3) pH 3,0, [O₃] 50%; 4) pH 9,0, [O₃] 50%; 5) pH 6,0, [O₃] 30%

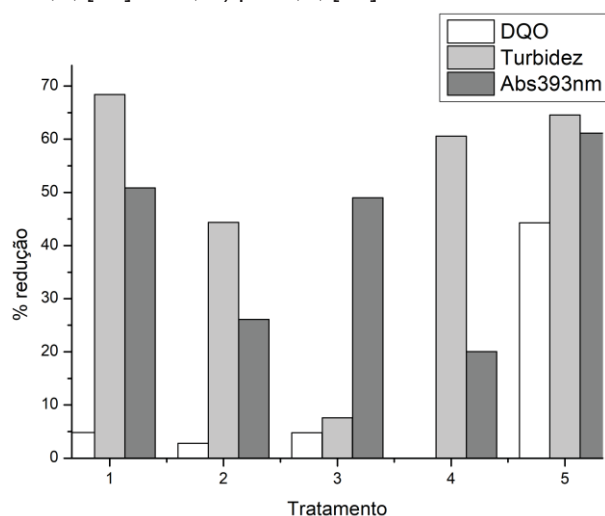
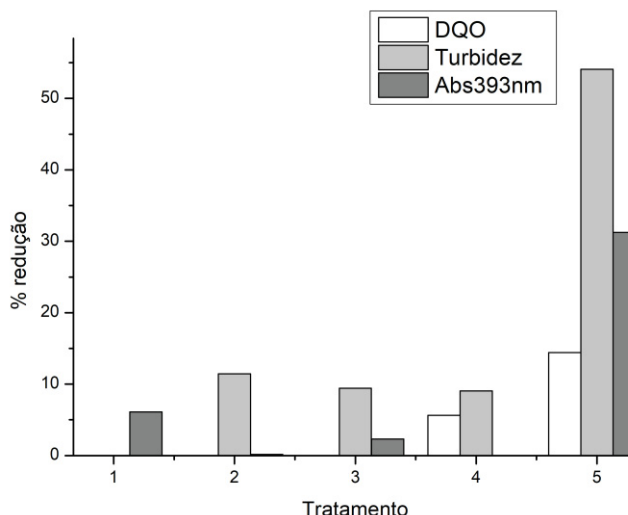


FIGURA 22 - REDUÇÃO (EM %) DOS PARÂMETROS DQO, TURBIDEZ E ABSORBÂNCIA A 393 NM NOS TRATAMENTOS DE O_3/H_2O_2 NAS CONDIÇÕES 1) $[O_3]$ 10% $[H_2O_2]$ 500 PPM; 2) $[O_3]$ 50% $[H_2O_2]$ 500 PPM; 3) $[O_3]$ 10% $[H_2O_2]$ 1000 PPM; 4) $[O_3]$ 50% $[H_2O_2]$ 1000 PPM; 5) $[O_3]$ 30% $[H_2O_2]$ 750 PPM



A turbidez foi o parâmetro com melhores respostas em termos de redução após a aplicação de tratamentos baseados em ozônio. Maiores reduções na absorvância e DQO foram observadas na ozonização em pH 6,0 e 30% de ozônio, com porcentagens de 61% e 44%, respectivamente. Para o efluente estudado, o pH alcalino demonstrou ser menos efetivo na redução dos parâmetros avaliados.

As Figuras 23 e 24 mostram o decaimento da DQO das amostras no decorrer dos tratamentos com ozônio e O_3/H_2O_2 , respectivamente, em função da dosagem do gás consumido durante 120 minutos de reação. O consumo de ozônio foi calculado a partir da vazão de oxigênio na alimentação do gerador de ozônio e de dados de vazão de ozônio obtidas por tabela de calibração do equipamento disponibilizada pelo fornecedor do gerador. Conhecendo-se o tempo de tratamento da manipueira, encontrou-se a produção de ozônio em massa ($gO_3 \text{ g}^{-1}_{\text{manipueira}}$) que foi inserido no reator em batelada e a diferença entre os valores na entrada e saída do reator define a taxa de ozônio consumida. O fluxo de massa na entrada do reator foi mantido constante ao longo de cada experimento.

FIGURA 23 - REDUÇÃO DE DQO DURANTE A OZONIZAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH E CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO (O_2/O_3). C/C_0 REPRESENTA A DQO INICIAL (C_0) E A DQO DO EFLUENTE APÓS OZONIZAÇÃO NO TEMPO T (C)

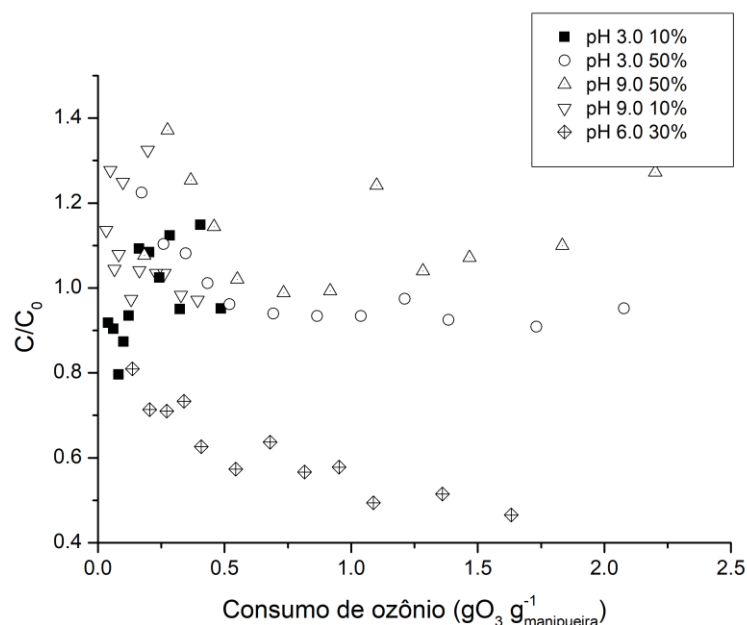
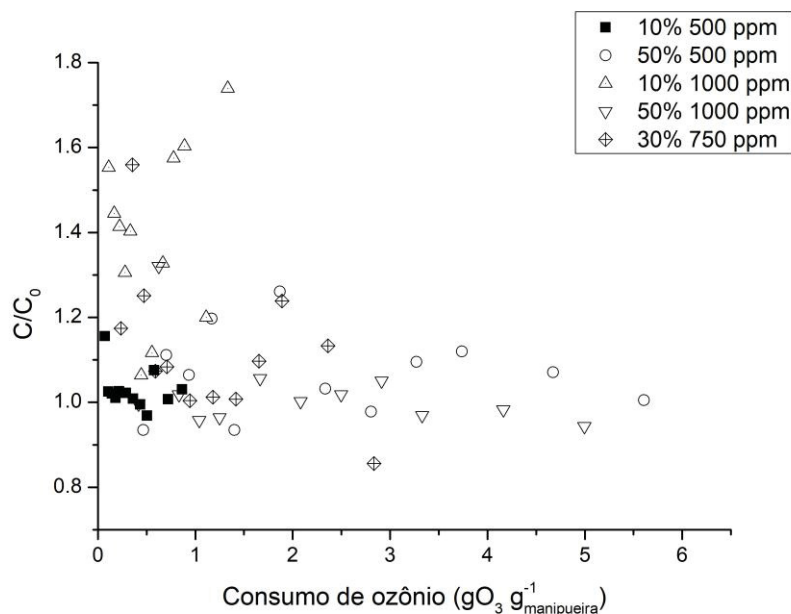


FIGURA 24 - REDUÇÃO DE DQO DURANTE O PROCESSO O_3/H_2O_2 EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, pH = 6,0. C/C_0 REPRESENTA A DQO INICIAL (C_0) E A DQO DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (C)

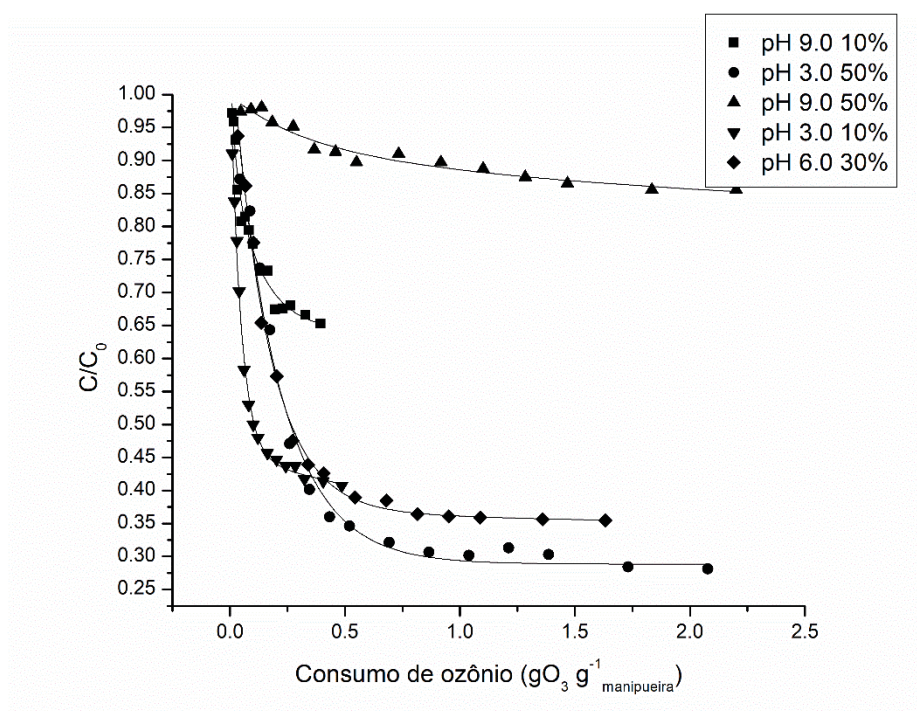


Os resultados indicam que no sistema utilizando-se somente ozônio, a DQO teve uma redução mais rápida frente ao tratamento com O_3/H_2O_2 , isto porque menores

relações C/C_0 foram alcançadas e em menores doses de ozônio consumidas para o tratamento. Nesta circunstância, vale ressaltar que em pH 6,0 e 30% (O_2/O_3) menores valores de DQO foram obtidos, em dados absolutos, DQO final $2566 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Por isso, optou-se por realizar tratamentos O_3/H_2O_2 neste pH e estudar a influência da concentração de peróxido. Foi verificado também que em ambos processos, a partir de 20 minutos (ozônio consumido = 1 e $2 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1}_{\text{manipueira}}$, respectivamente), não houve variações importantes no parâmetro. Devido a aleatoriedade dos dados, não foi possível estabelecer ajustes para auxiliar na compreensão da cinética das reações em termos de DQO.

As Figuras 25 e 26 mostram o decaimento da turbidez das amostras no decorrer dos tratamentos com ozônio e O_3/H_2O_2 , respectivamente, em função da dosagem do gás consumido durante os 120 minutos de reação.

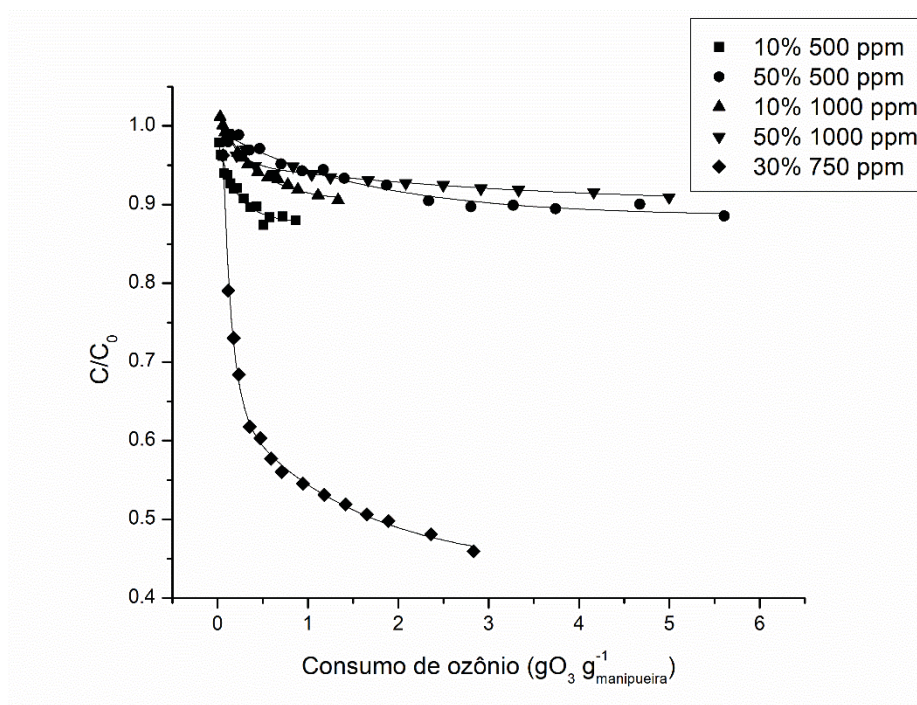
FIGURA 25 - REDUÇÃO DE TURBIDEZ DURANTE O PROCESSO OZONIZAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH E CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO (O_2/O_3). C/C_0 REPRESENTA A TURBIDEZ INICIAL (C_0) E A TURBIDEZ DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (C). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS)



Nota-se que o pH tem forte influência na turbidez, sendo observados decaimentos expressivos ainda que em baixas doses de ozônio consumido. Este comportamento é destacado nas condições de pH 3,0 em 10 e 50% O_3 e pH 6,0 30% O_3 . Nestes mesmos sistemas, a estabilidade da reação, ou seja, manutenção da

relação C/C_0 no restante do tempo reacional, foi observada a partir de 20 minutos, assim como observado no parâmetro DQO. O pH 9,0 apresentou as maiores relações C/C_0 , uma baixa eficiência na redução de turbidez da amostra, inclusive quando submetido a maior vazão mássica de gás ozônio.

FIGURA 26 - REDUÇÃO DE TURBIDEZ DURANTE O PROCESSO O_3/H_2O_2 EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, pH = 6,0. C/C_0 REPRESENTA A TURBIDEZ INICIAL (C_0) E A TURBIDEZ DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (C). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS)



Na comparação do tratamento O_3/H_2O_2 em condições diversas de concentração de H_2O_2 e ozônio, verificou-se que sob concentrações moderadas dos reagentes, foi alcançada menor turbidez final da manipueira. O peróxido de hidrogênio é frequentemente combinado com ozônio para acelerar a taxa de oxidação de algumas moléculas orgânicas presentes em efluentes. É de extrema importância que sua dosagem seja estudada, visto que quando em excesso, o peróxido tem um papel de sequestrante de radicais hidroxila (YOON et al., 2014). No presente estudo, verificou-se que quando se trabalhou com $[H_2O_2]$ de 1000 ppm e 50% O_2/O_3 , o decaimento da turbidez foi lento e relações C/C_0 mantiveram-se altas, corroborando o papel do peróxido excedente como sequestrante de radicais, inibindo a ação do ozônio durante o tratamento.

O decaimento da turbidez foi utilizado para descrever a cinética global e obter parâmetros cinéticos essenciais que contribuam na compreensão do tratamento. Os dados obtidos foram ajustados em cinética de primeira-ordem de acordo com a Equação (38).

$$\ln C/C_0 = k_{ap}t \quad (38)$$

A Tabela 15 mostra as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem dos sistemas em que se empregou O₃ e O₃/H₂O₂ e a porcentagem de redução na turbidez de amostras de manipueira após 120 minutos de tratamento.

TABELA 15 - CONSTANTES APARENTE DE REDUÇÃO DE TURBIDEZ, COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R²) E PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE TURBIDEZ DE MANIPUEIRA EM TRATAMENTO COM POAs BASEADOS EM OZÔNIO

Processo	k (min ⁻¹)	R ²	% Remoção Turbidez
O ₃ 10% (pH 3,0)	0,14	0,93	59,3
O ₃ 10% (pH 9,0)	0,092	0,97	34,6
O ₃ 30% (pH 6,0)	0,165	0,92	85,7
O ₃ 50% (pH 3,0)	0,171	0,89	71,7
O ₃ 50% (pH 9,0)	0,037	0,92	14,4
O ₃ /H ₂ O ₂ (10% 500 ppm)	0,028	0,96	11,9
O ₃ /H ₂ O ₂ (10% 1000 ppm)	0,029	0,97	9,4
O ₃ /H ₂ O ₂ (30% 750 ppm)	0,114	0,93	63,1
O ₃ /H ₂ O ₂ (50% 500 ppm)	0,029	0,93	11,4
O ₃ /H ₂ O ₂ (50% 1000 ppm)	0,019	0,95	9,1

Em consonância com o que foi verificado anteriormente, o sistema em pH 6,0 e 30% O₂/O₃ apresentou maior constante cinética, ou seja, a velocidade de reação é mais rápida e mais eficiente quando se compara outros processos e condições testados. O decaimento neste caso foi até 4,4 vezes maior quando comparado a ozonização em pH 9,0 e 50% O₂/O₃ e 8,7 vezes mais rápido quando comparado à sistema O₃/H₂O₂ (50% 1000 ppm).

As Figuras 27 e 28 mostram o decaimento da absorbância das amostras no decorrer dos tratamentos com ozônio e O₃/H₂O₂, respectivamente, em função da dosagem do gás consumido durante os 120 minutos de reação.

FIGURA 27 - REMOÇÃO DE ABSORBÂNCIA DURANTE O PROCESSO OZONIZAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH E CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO. A/A_0 REPRESENTA A ABSORBÂNCIA INICIAL (A_0) E A ABSORBÂNCIA DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (A). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS)

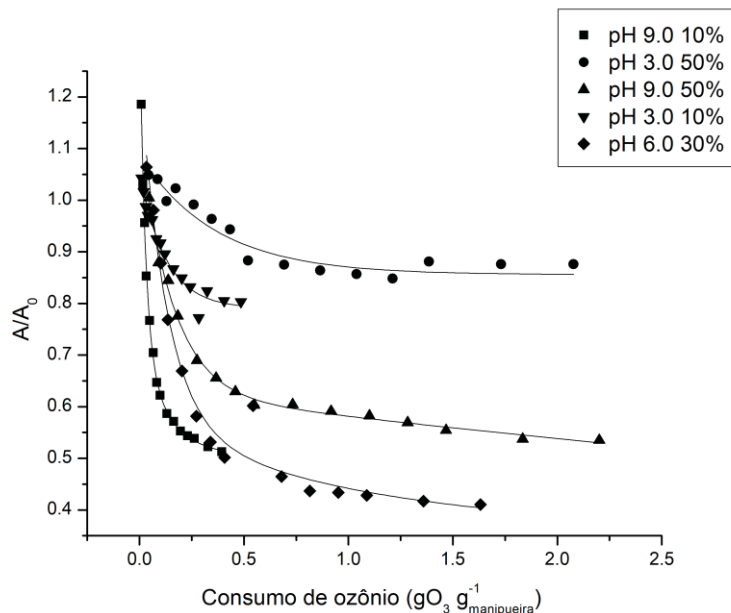
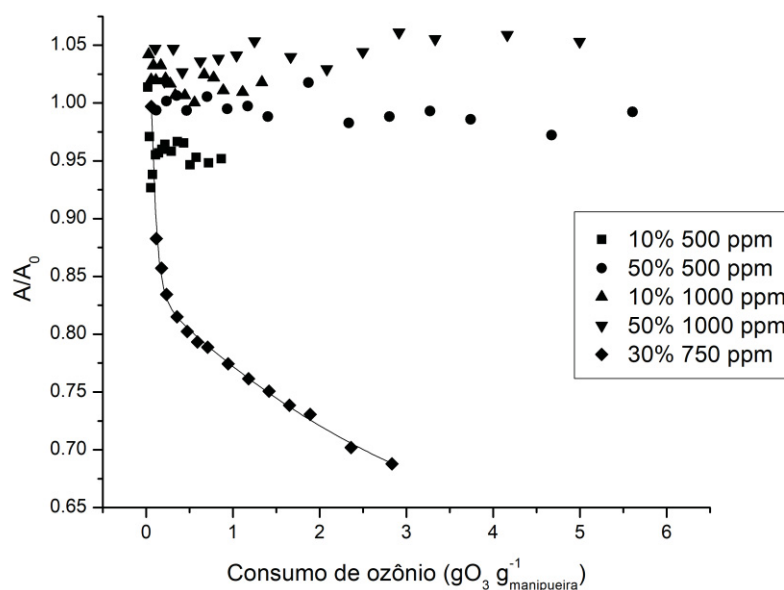


FIGURA 28 - REMOÇÃO DE ABSORBÂNCIA DURANTE O PROCESSO $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, pH = 6,0. A/A_0 REPRESENTA A ABSORBÂNCIA INICIAL (A_0) E A ABSORBÂNCIA DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO TEMPO T (A). PONTOS EXPERIMENTAIS (SÍMBOLOS), MODELO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS (LINHAS)



É possível verificar pelas varreduras espectrais que houve redução no parâmetro A/A_0 no decorrer das duas horas de reação. Nesta avaliação, o pH 6,0 e 30% O_3 novamente tem destaque, refletindo em maior redução de cor. Outro ponto importante é a influência do pH, em que a região ácida apresentou decaimento mais lento e menores relações de A/A_0 . Quando se analisa os sistemas baseados em O_3/H_2O_2 , verifica-se o decaimento da absorbância no processo em que se utiliza 750 ppm de peróxido e 30% de O_3 , resultado em concordância com a avaliação de turbidez. Somente neste sistema, foi possível ajustar os dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem, conforme dados da Tabela 16.

TABELA 16 - CONSTANTES APARENTE DE REDUÇÃO DE ABSORBÂNCIA, COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE ABSORBÂNCIA DE MANIPUEIRA EM TRATAMENTO COM POAs BASEADOS EM OZÔNIO

Processo	k (min ⁻¹)	R^2	% Remoção Absorbância
O_3 10% (pH 3,0)	0,071	0,95	21
O_3 10% (pH 9,0)	0,177	0,95	56,7
O_3 30% (pH 6,0)	0,180	0,93	80,5
O_3 50% (pH 3,0)	0,059	0,87	16,4
O_3 50% (pH 9,0)	0,119	0,94	46,7
O_3/H_2O_2 (10% 500 ppm)	-	-	6,1
O_3/H_2O_2 (10% 1000 ppm)	-	-	2,3
O_3/H_2O_2 (30% 750 ppm)	0,066	0,95	36,4
O_3/H_2O_2 (50% 500 ppm)	-	-	0,15
O_3/H_2O_2 (50% 1000 ppm)	-	-	0

Da etapa de tratamento de manipueira via O_3 e O_3/H_2O_2 , pode-se inferir que mesmo quando se adiciona o agente oxidante H_2O_2 , não há mudança substancial em parâmetros como DQO, turbidez e absorbância. Além disso, a ozonização isolada apresentou taxas de reação maiores; quando se adicionou H_2O_2 no meio reacional, este competiu com os radicais gerados pela ação do ozônio, inibindo as reações que levariam a degradação da manipueira, ainda que as dosagens empregadas fossem baixas quando comparadas a estudos na literatura com efluentes de alta carga orgânica (ARSLAN; VELI; BINGÖL, 2014; LUCAS; PERES; PUMA, 2010; GUZMÁN et al., 2016).

Os dados de coeficiente de determinação indicaram uma boa qualidade do ajuste dos dados experimentais em que foi possível a aplicação de modelo. Autores como Lucas, Peres e Puma (2010) e Souza e colaboradores (2017) obtiveram R^2 entre 0,814 e 0,994 em estudos de ajuste de modelo de pseudo-primeira ordem para elucidar sistemas de tratamento de efluentes reais. O menor R^2 obtido no presente

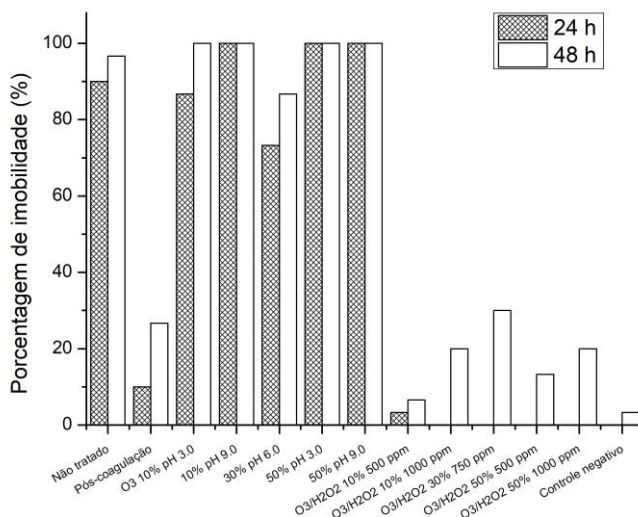
estudo foi de 0,87 em sistema O_3 50% e pH 3,0 para ajuste de absorbância, ou seja, apenas 13% dos dados deixaram de ser explicados pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Por se tratar de efluente industrial, admite-se que foram obtidos resultados relevantes, principalmente no que se refere a reprodutibilidade dos experimentos e aplicação dos processos em maior escala.

5.5.2 Ecotoxicidade em *Artemia salina*

O ensaio com o micro crustáceo *Artemia salina* foi utilizado a fim de verificar o potencial tóxico agudo da manipueira após tratamento combinado de coagulação seguida de aplicação de ozônio e O_3/H_2O_2 . Os efeitos tóxicos medidos no teste de toxicidade incluem qualquer resposta exibida por um organismo-teste ou população resultante de um estímulo químico. Normalmente, o efeito medido em estudos de toxicidade aguda com organismos aquáticos é a letalidade ou alguma outra manifestação do organismo que a antecede como, por exemplo, o estado de imobilidade. Por se tratar de um micro crustáceo e não ser possível atestar sua morte frente ao efeito tóxico da manipueira, a imobilidade é então uma resposta qualitativa macroscopicamente observada.

Na Figura 29 está representada a porcentagem de imobilidade do organismo teste frente a manipueira não tratada, tratada por coagulação e combinada a O_3 e O_3/H_2O_2 em 24 e 48 h de incubação em concentração de 100% de efluente.

FIGURA 29 - PORCENTAGEM DE IMOBILIDADE DE *ARTEMIA SALINA* EM MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO, PÓS-COAGULAÇÃO, PÓS-COAGULAÇÃO + TERCIÁRIOS E CONTROLE NEGATIVO



Maior porcentagem de imobilidade foi verificada no efluente sem tratamento e após a ozonização em todas as condições trabalhadas, atingindo porcentagem inferior a 90% somente nas condições de 30% O₂/O₃ e pH 6,0. Quando se incluiu nos sistemas o H₂O₂, a porcentagem de náuplios imóveis foi drasticamente reduzida, atingindo um máximo de 30% na condição 30% O₂/O₃ e H₂O₂ 750 ppm em 48 h de incubação.

Além da mensuração do efeito tóxico dos tratamentos da manipueira sobre *Artemia salina*, obteve-se a concentração de efluente ($\mu\text{g mL}^{-1}$) capaz de produzir a imobilidade sobre a população do organismo teste, por meio dos cálculos de CE₅₀ pelo método Probit (Tabela 17).

TABELA 17 - CE₅₀ CALCULADO (EM $\mu\text{g mL}^{-1}$) DO EFLUENTE SEM TRATAMENTO, TRATADO POR COAGULAÇÃO E PELAS REAÇÕES BASEADAS EM OZÔNIO EM 24 E 48 HORAS DE INCUBAÇÃO DA ARTEMIA SALINA

	CE ₅₀ (Intervalo de confiança 95%)	
	24 h	48 h
Efluente bruto	573,78 (539,26 – 608,30)	102,38 (74,44 – 130,34)
Pós-coagulação	>1000	>1000
O ₃ 10% (pH 3,0)	20,14 (14,09 – 54,38)	-
O ₃ 10% (pH 9,0)	-	-
O ₃ 30% (pH 6,0)	169,69 (123,44 – 199,03)	68,664 (38,594 – 98,75)
O ₃ 50% (pH 3,0)	-	-
O ₃ 50% (pH 9,0)	-	-
O ₃ /H ₂ O ₂ (10% 500 ppm)	29,36 (9,11 – 49,61)	21,39 (9,93 – 52,72)
O ₃ /H ₂ O ₂ (10% 1000 ppm)	35,79 (15,72 – 49,93)	32,53 (15,12 – 47,18)
O ₃ /H ₂ O ₂ (30% 750 ppm)	31,92 (11,68 – 52,15)	18,63 (11,86 – 42,35)
O ₃ /H ₂ O ₂ (50% 500 ppm)	31,92 (11,68 – 52,15)	18,47 (11,47 – 48,43)
O ₃ /H ₂ O ₂ (50% 1000 ppm)	31,92 (11,68 – 52,15)	15,84 (13,93 – 45,61)

*Relação grau de toxicidade e CE₅₀ - baixa toxicidade: CE₅₀ > 500 $\mu\text{g/mL}$; moderada toxicidade: 100 $\mu\text{g/mL}$ < CE₅₀ < 500 $\mu\text{g/mL}$; alta toxicidade: CE₅₀ < 100 $\mu\text{g/mL}$ (AMARANTE et al., 2011)

Os dados indicam que, pela classificação do grau de toxicidade, todos os tratamentos, exceto 30% O₂/O₃ pH 6,0 em 24 h de incubação, levaram à alta toxicidade das amostras. Em 48 h de incubação, a porcentagem de imobilidade foi superior a 50% em todos os testes, ou seja, todas as amostras apresentaram potencial altamente tóxico. Em alguns sistemas de tratamento via ozonização, não foi possível estimar o CE₅₀ pois, nesses casos, todos os náuplios encontraram-se imóveis após 24 h de incubação. Numa análise geral da avaliação de toxicidade das amostras submetidas a tratamentos de O₃ e O₃/H₂O₂, a condição em que a manipueira manteve-se com toxicidade moderada foi em ozonização a 30% e pH 6,0, confirmando o potencial desse sistema para remediação do efluente.

5.6 REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON

As Figuras 30 e 31 apresentam os espectros de varredura para as amostras submetidas ao tratamento biológico com lodo ativado combinado às reações de Fenton e foto-Fenton, respectivamente. A varredura do espectro de absorção da amostra frente aos diversos tratamentos é um controle analítico simples, em que o parâmetro A/A_0 fornece um indicativo de conversão de moléculas orgânicas complexas (contaminantes) em produtos mais simples, condição para que um tratamento seja definido como POA.

FIGURA 30 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA (A) pH 3,2; $[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$; (B) pH 3,2; $[H_2O_2] = 20 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$; (C) pH 3,0; $[H_2O_2] = 10 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$; (D) pH 2,8; $[H_2O_2] = 20 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 180 \text{ mg L}^{-1}$; (E) pH 2,8; $[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$; (F) pH 3,0; $[H_2O_2] = 20 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$

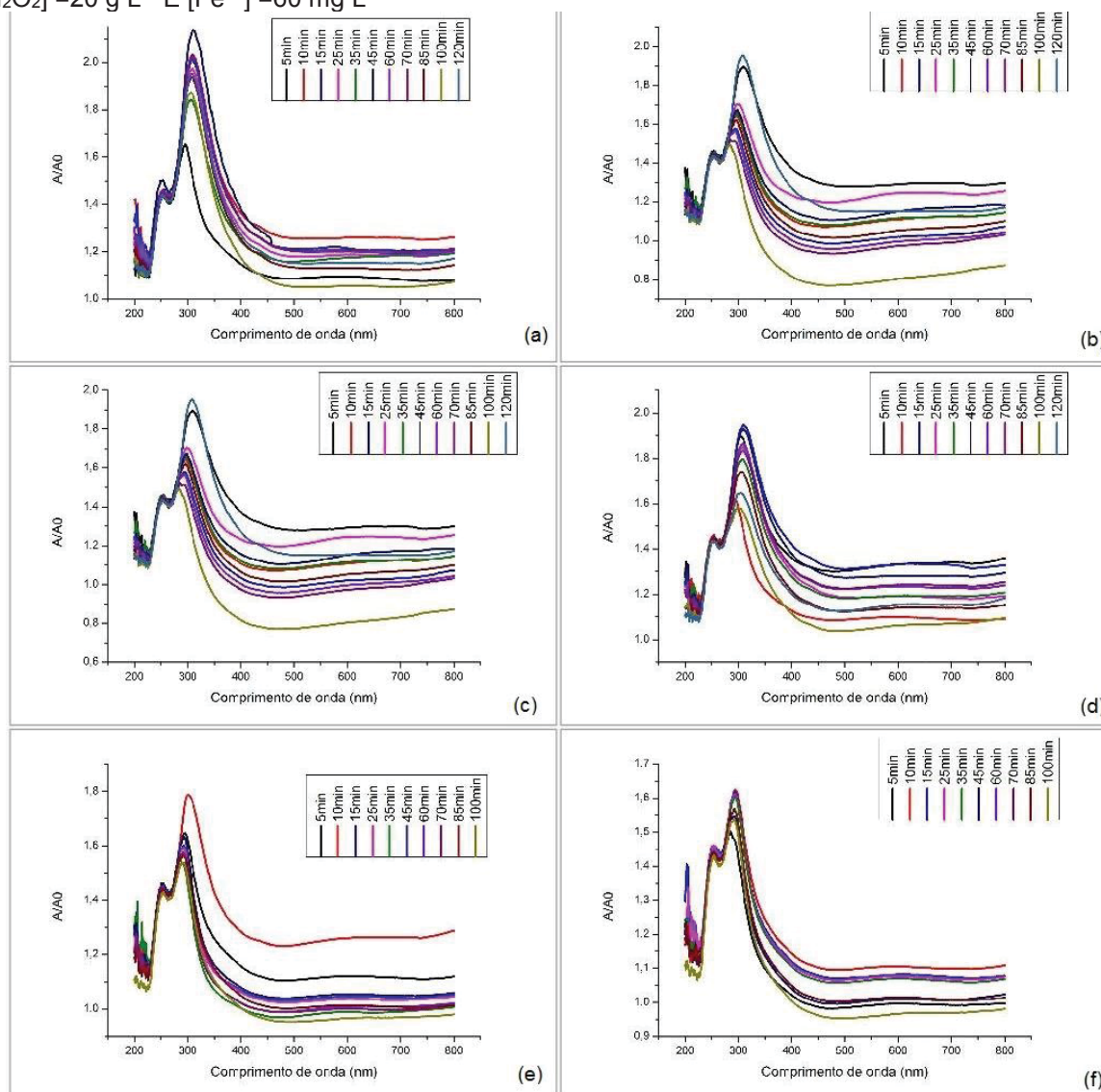
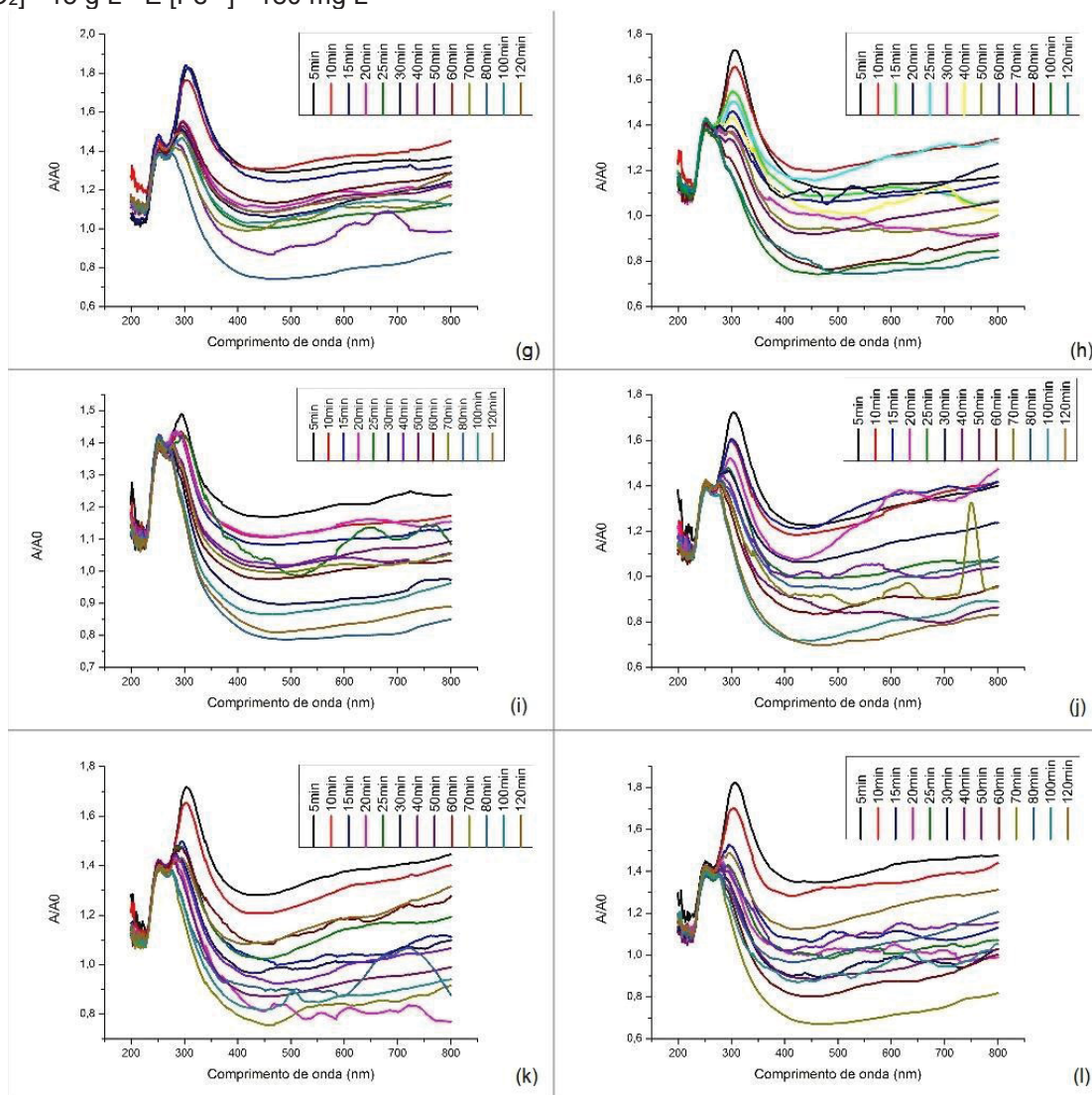


FIGURA 31 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA (G) pH 3,0; $[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 180 \text{ mg L}^{-1}$; (H) pH 3,2; $[H_2O_2] = 10 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 180 \text{ mg L}^{-1}$; (I) pH 2,8; $[H_2O_2] = 10 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$; (J) pH 3,0; $[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 180 \text{ mg L}^{-1}$; (K) pH 3,0; $[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 180 \text{ mg L}^{-1}$; (L) pH 3,0; $[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$ E $[Fe^{2+}] = 180 \text{ mg L}^{-1}$



Pode-se observar que na sequência de reações, a relação A/A_0 foi reduzida com o decorrer dos processos. Algumas condições favoreceram o decaimento no parâmetro: pH 3,0, $[H_2O_2]$ de 15 g L^{-1} e Fe^{2+} 180 mg L^{-1} em 120 min [Fig. 31 (g), (j), (k), (l)]; pH 3,0, $[H_2O_2]$ de 10 g L^{-1} e Fe^{2+} 300 mg L^{-1} em 120 min [Figura 30 (c)]. Em outras condições, as relações foram mais altas e tempos mais curtos seriam suficientes para melhoria do parâmetro em questão.

Desta forma, a condição encontrada que alcançou melhores taxas foi em pH reacional de 3,0, $[H_2O_2]$ de 15 g L^{-1} e Fe^{2+} 180 mg L^{-1} em 120 min de experimento. Em valores absolutos, o tratamento resultou em uma DQO final de $8811 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, turbidez

de 34,2 NTU e relação A/A_0 de 0,5. Em porcentagem, as reduções alcançadas foram de 24, 15 e 50%, respectivamente, a partir do tratamento biológico de lodo ativado.

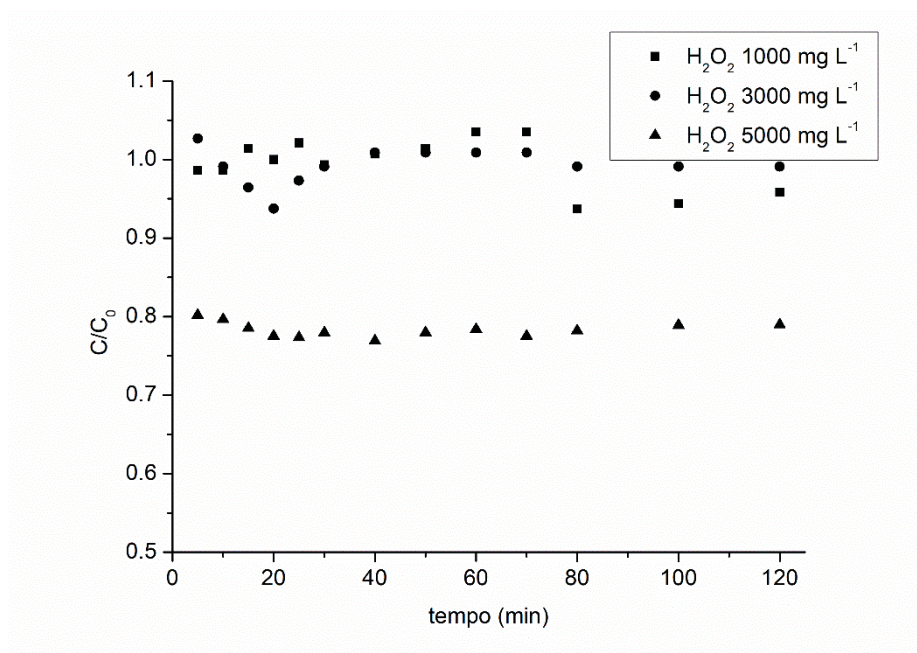
A principal desvantagem das reações de Fenton está relacionada a geração de grande volume de lodo de ferro residual. Nos resultados com manipueira, como não houve um incremento em termos de remoções de absorbância, DQO ou turbidez (dados omitidos das demais situações estudadas, pelos valores inicial e final permanecerem praticamente constantes), optou-se pela investigação com as reações empregando-se íons férricos, ou seja, com ferro remanescente da etapa de coagulação, visando um processo vantajoso do ponto de vista econômico e ambiental.

5.7 REAÇÕES TIPO-FENTON

5.7.1 Decaimento da turbidez pelos processos tipo Fenton e foto-Fenton

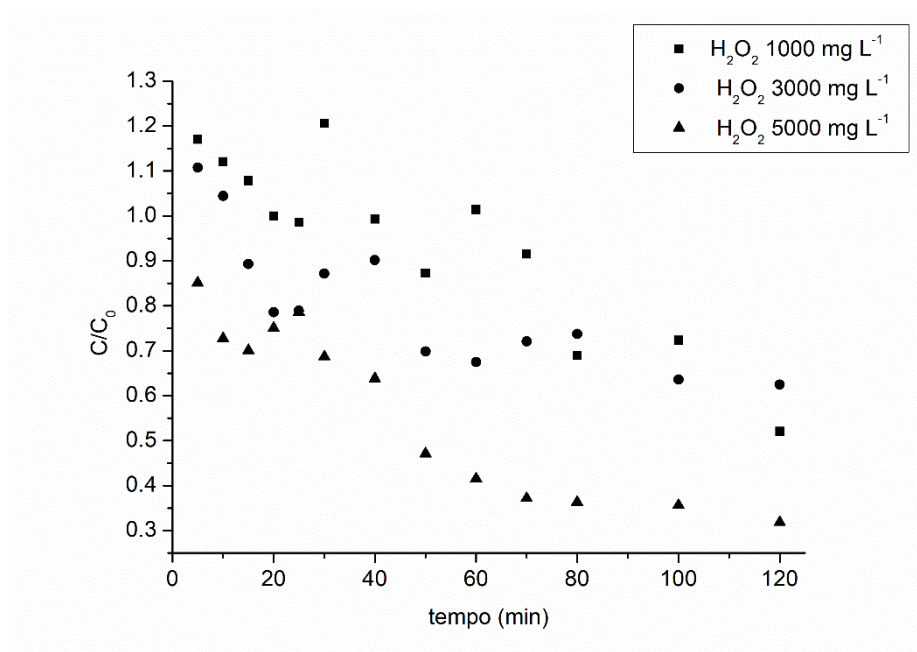
Devido à disponibilidade de ferro dissolvido no efluente após etapa de coagulação, foi possível realizar os testes de reações do tipo Fenton. O parâmetro turbidez é uma importante medida para avaliar a qualidade de águas e efluentes, pois está associado a presença de partículas coloidais ou em suspensão, ou seja, de substâncias orgânicas ou inorgânicas (possíveis moléculas contaminantes). As Figuras 32 e 33 mostram a variação da turbidez das amostras no decorrer das reações tipo Fenton e foto-Fenton, respectivamente, em pH 3,0 e diferentes concentrações de H_2O_2 (1000, 3000 e 5000 mg L⁻¹). As condições foram estabelecidas de acordo com trabalhos encontrados na literatura, que direcionavam ao uso da faixa de pH ácida, por ser a região ótima para ação do ferro como catalisador nas reações de Fenton e suas variações (BOKARE; CHOI, 2014). As faixas de concentração de H_2O_2 foram embasadas nos estudos de Rodríguez-Chueca e colaboradores (2016), em que respostas analíticas satisfatórias foram obtidas, principalmente em relação à remoção da carga orgânica no tratamento via POAs de efluentes com elevada carga orgânica do processamento de alimentos.

FIGURA 32 - REMOÇÃO DE TURBIDEZ PELO PROCESSO TIPO FENTON EM DIFERENTES DOSAGENS DE H_2O_2 (1000, 3000 E 5000 mg L^{-1}) EM pH 3,0. VALORES DE C/C_0 REPRESENTAM OS VALORES DE TURBIDEZ INICIAL (C_0) E APÓS TRATAMENTO (C) DA MANIPUEIRA



O perfil de turbidez variou significativamente ($p < 0,05$) entre os tratamentos estudados para ambos os processos. Pode-se observar que nos experimentos tipo Fenton, não houve redução expressiva na turbidez das amostras. Neste caso, apesar da pouca variação dos pontos iniciais e finais (máximo de 21%), foi possível verificar a influência da concentração de H_2O_2 . Em concentração de peróxido de 5000 mg L^{-1} , logo após 5 minutos da reação, foi observado um decaimento de aproximadamente 22%.

FIGURA 33 - REMOÇÃO DE TURBIDEZ PELO PROCESSO TIPO FOTO-FENTON EM DIFERENTES DOSAGENS DE H_2O_2 (1000, 3000 E 5000 mg L^{-1}) EM pH 3,0



Para as reações tipo foto-Fenton, foram verificadas reduções significativas ($p < 0,05$) na turbidez das amostras e em concentração de H_2O_2 de 5000 mg L^{-1} , obteve-se uma redução de cerca de 68%. Os melhores resultados podem ser atribuídos às maiores concentrações de peróxido, sendo uma resposta esperada. O peróxido é continuamente consumido nas reações de oxidação avançada para formar radicais hidroxila, e pequenas quantidades de ferro são suficientes para sua atuação como catalisador nas reações de conversão de moléculas orgânicas complexas (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). A dosagem de peróxido é um fator crucial para essas reações, pois, se aplicada excessivamente no meio de reação, pode promover o efeito sequestrante de radicais, o que reduz a eficiência de degradação de compostos orgânicos.

A literatura atual traz vários estudos cinéticos de POAs de vários compostos orgânicos, mas poucos relatam cinética em efluentes reais (FIA et al., 2012; LUCAS et al., 2010; POCOSTALES et al., 2012). Assim, devido à composição complexa de moléculas orgânicas, a turbidez foi o parâmetro escolhido para compreensão da cinética das reações tipo Fenton no tratamento da manipueira, baseada nos estudos de Kakoi e colaboradores (2016), Mageshkumar e Karthikeyan (2015) e Ruelas-Leyva

e colaboradores (2017), em que também exploraram o decaimento da turbidez para avaliar a cinética dos processos de tratamento de efluentes.

A Tabela 18 apresenta as constantes de velocidade para o sistema de tratamento foto-Fenton, processo em que foi observado algum tipo de tendência de decaimento no parâmetro turbidez, o coeficiente de correlação e a respectiva porcentagem de remoção.

TABELA 18 - CONSTANTES APARENTE DE TURBIDEZ, COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE TURBIDEZ DE MANIPUEIRA EM TRATAMENTO TIPO FOTO-FENTON. a E b SÃO PARÂMETROS ADIMENSIONAIS

Concentração H_2O_2 (mg L^{-1})	a	b	k (min^{-1})	R^2	% Remoção de turbidez
1000	5×10^{-5}	0,0057	5×10^{-5}	0,754	48
3000	5×10^{-5}	0,0091	5×10^{-5}	0,789	38
5000	0,0002	0,0089	2×10^{-4}	0,936	68

Assim, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se aos dados experimentais de turbidez. Como resultado, observou-se que além de ser obtida maior remoção em turbidez na concentração de H_2O_2 5000 mg L^{-1} , maior constante cinética e coeficiente de correlação também são alcançadas, ou seja, a velocidade de reação tende a ser mais rápida e mais eficiente neste tratamento em relação às demais condições testadas. É reconhecido que a velocidade de reação nos processos tipo Fenton envolvendo a espécie Fe^{3+} é muito mais lenta em comparação com Fenton clássica, $7,6 \times 10^3$ menor quando se leva em consideração a degradação de matéria orgânica de efluentes industriais (BAUTISTA et al., 2008). No presente estudo, pôde-se observar a queda na velocidade de degradação que é refletida na turbidez das amostras, e que apesar da menor velocidade, as reações tipo Fenton estão interferindo na composição final do efluente.

5.7.2 Decaimento da absorbância pelos processos tipo Fenton e foto-Fenton

A medida do espectro de absorção fornece uma técnica para acompanhamento do avanço de uma reação (WELLER et al., 2014). A análise qualitativa da absorbância permite sugerir a presença de componentes característicos que fornecem cor e turbidez em uma matriz. Em avaliação anteriormente detalhada, a manipueira em diferentes pH foi analisada via varredura espectral para avaliação do comportamento de absorção de luz nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm, sendo identificado um pico na região de 393 nm.

As Figuras 34 e 35 apresentam a variação da absorbância do efluente em comprimento de onda de 393 nm conforme o tempo de reação nas diferentes condições trabalhadas para o sistema tipo Fenton e foto-Fenton, respectivamente.

FIGURA 34 - DECAIMENTO DA ABSORBÂNCIA A 393 NM EM 120 MINUTOS PELA REAÇÃO TIPO FENTON. A/A_0 REPRESENTAM OS VALORES DE ABSORBÂNCIA INICIAL (A_0) E APÓS TRATAMENTO APÓS DETERMINADO TEMPO (A)

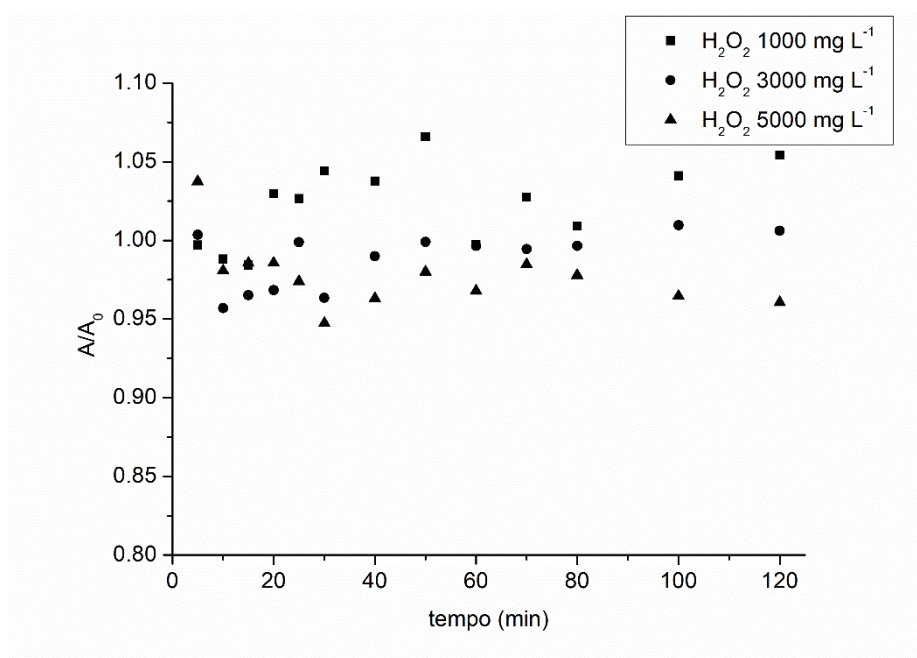
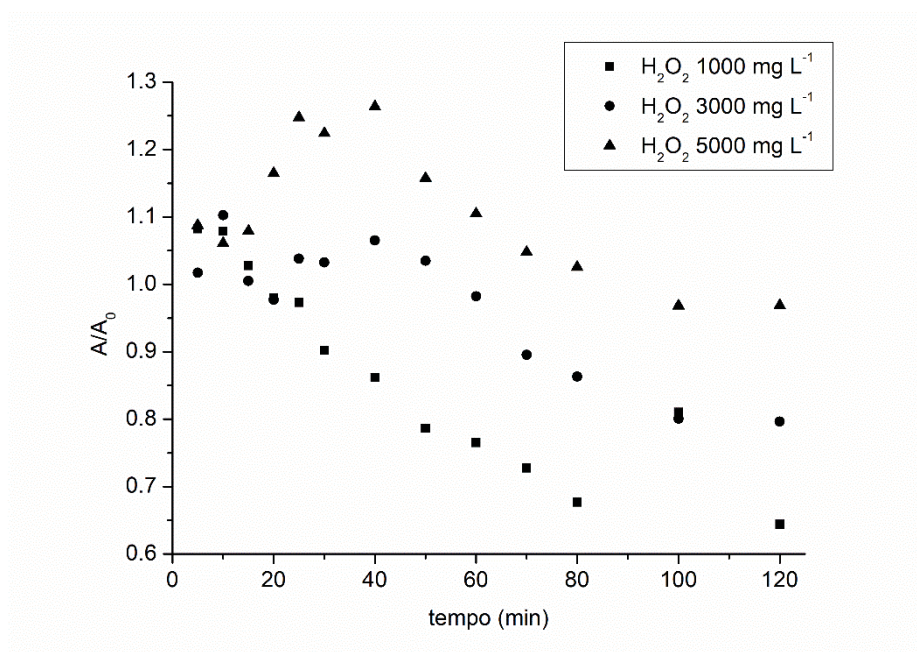


FIGURA 35 - DECAIMENTO DA ABSORBÂNCIA A 393 NM EM 120 MINUTOS PELA REAÇÃO TIPO FOTO-FENTON



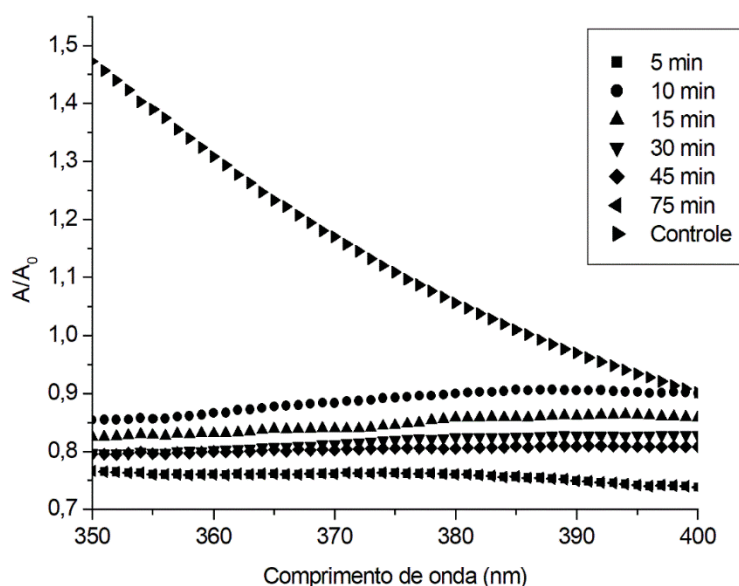
Pode-se observar que em ambas as reações, a relação A/A_0 foi reduzida com o decorrer dos processos. Menores relações foram obtidas em concentração de H_2O_2 de 3000 mg L^{-1} em 30 min para o tipo Fenton e 1000 mg L^{-1} de H_2O_2 em 120 min para tipo foto-Fenton, indicando a potencialidade destes processos avançados para degradação da cor da manipueira. Em outras condições, as relações foram mais altas e tempos mais curtos seriam suficientes para melhoria do parâmetro em questão. A possível explicação para este resultado é que, no início da reação, os compostos facilmente oxidáveis são removidos e tornam-se menos disponíveis. Como a oxidação continua, alguns intermediários gerados tornam-se sequestradores de radicais hidroxilas, competindo radicais com moléculas não degradadas (GUZMÁN et al., 2016).

5.7.3 Inibição do radical hidroxila na reação tipo Fenton

Sabe-se que a eficiência do processo de oxidação de Fenton depende principalmente do pH, concentração de peróxido de hidrogênio e catalisador ferro. No entanto, os intermediários possivelmente gerados podem, além de remover Fe^{3+} do ciclo Fe^{2+}/Fe^{3+} para geração de complexos de ferro, sequestrar os radicais $\bullet OH$ (principais espécies oxidantes dos POAs), capaz de reagir com moléculas contaminantes complexas (BAUTISTA et al., 2008). O ensaio com t-butanol é baseado na neutralização do radical hidroxila por reações de abstração que ocorrem predominantemente em C- α de moléculas orgânicas, levando a formação de radicais menos reativos e que serão subsequentemente eliminados (LIU et al., 2015).

A Figura 36 mostra o comportamento da manipueira sob o tratamento de foto-Fenton em concentração de H_2O_2 5000 mg L^{-1} (condição em que diferenças significativas foram observadas nos parâmetros estudados) e adição de t-butanol em comprimento de onda de 350-400 nm, faixa em que é observado pico de absorção da amostra.

FIGURA 36 - EFEITO DA ADIÇÃO DE T-BUTANOL 1 mol L^{-1} DURANTE TRATAMENTO DE MANIPUEIRA VIA REAÇÃO TIPO FOTO-FENTON NA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 350-400 nm



Nesta avaliação, ficou evidente a inativação dos mecanismos de reação do processo oxidativo estudado, pois não se observa mudanças substanciais na região de absorção do efluente quando comparada à amostra original sem tratamento (controle), em seis tempos avaliados. Nestas circunstâncias, é possível afirmar que de fato as reações de degradação do resíduo se deram pela ação do radical $\bullet\text{OH}$; ou seja, ao se obter linhas constantes na região de absorção, pode-se confirmar que os mecanismos descritos nas Equações (19), (21) e (22) são inibidos pelo t-butanol, não sendo observada ação do peróxido, radiação ou íons ferro no ensaio. Com relação a turbidez, não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) entre os dados iniciais (167 NTU) e finais (165 NTU) do parâmetro no processo tipo foto-Fenton com adição do sequestrante t-butanol, outro indicativo da inibição dos radicais $\bullet\text{OH}$, uma vez que o decaimento da turbidez foi observado no decorrer das reações sem adição do sequestrante, conforme discutido na seção 5.7.1.

5.7.4 Efeito das reações tipo Fenton nas características finais do efluente

A Tabela 19 apresenta uma breve caracterização final do efluente após os processos de tratamento tipo Fenton.

TABELA 19 - CARACTERÍSTICAS FINAIS DA MANIPUEIRA APÓS TRATAMENTOS TIPO FENTON. CONDIÇÕES: pH 3,0, CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 DE 5000 mg L^{-1} , TEMPO DE REAÇÃO DE 120 MINUTOS

	Tipo Fenton	Tipo foto-Fenton
Tempo de reação (min)	120	120
DQO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	1575	1035
Absorbância final (393 nm)	0,512	0,516
Turbidez (NTU)	92,4	37,3
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$ 20°C)	5,41	6,42
Fe_{total} (mg L^{-1})	15,6	17,4

Com relação à remoção de DQO, a reação do tipo Fenton alcançou eficiência de 55%, enquanto que em foto-Fenton atingiu 70% de redução do parâmetro após coagulação e tratamentos combinados via POAs. Nas demais condições estudadas, a remoção de matéria orgânica não ultrapassou a faixa de 40%, como pode ser verificado na Tabela 20.

TABELA 20 - MUDANÇAS NOS VALORES DE DQO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) DURANTE OS TRATAMENTOS BASEADOS NAS REAÇÕES DE FENTON

t (min)	DQO tipo Fenton			DQO tipo foto-Fenton		
	H ₂ O ₂ concentration (mg L ⁻¹)					
	1000	3000	5000	1000	3000	5000
0				2988		
5	2938	2963	2833	2950	2875	3017
10	2883	2905	2783	3067	2917	2900
15	2938	3072	2900	3200	2883	2617
20	3152	3050	2650	3133	2927	2517
25	3118	2950	2517	3100	2843	2500
30	3165	2875	2350	3067	2750	1783
40	2838	2795	2233	2928	2708	1567
50	2915	2848	2117	2900	2698	1533
60	2875	2743	2067	2890	2570	1383
70	2795	2667	2017	2695	2492	1250
80	2915	2617	1967	2490	2330	1167
100	2848	2567	1983	2462	2250	1083
120	2548	2283	1575	2333	2197	1035

A absorbância final teve um significativo decréscimo em relação ao efluente original. Dados finais de turbidez também indicam a maior potencialidade de tratamento da manipueira em processos tipo foto-Fenton, resultados que podem ser justificados pelos mecanismos das reações envolvidas. Em processos tipo foto-Fenton, a energia fornecida pela radiação UV tem o papel de realizar a redução do catalisador metálico (íons ferro) e assim aumentar sua capacidade catalítica, ou seja, induzir as reações de redução-oxidação (redox). Em sistemas Fe^{3+} - H_2O_2 -UV, duas

reações extras podem ocorrer devido a radiação: a primeira em que íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} de acordo com a Equação (21) e a segunda envolvendo a geração de $\bullet\text{OH}$ via fotólise sob radiação de comprimento de onda curto, menores que 310 nm (Equação 22). Os íons ferrosos gerados podem entrar diretamente no sistema Fenton, produzir mais radicais $\bullet\text{OH}$ e assim melhorar a taxa de remoção de poluentes orgânicos, quando comparado ao sistema tipo Fenton, em que apenas os íons ferrosos são capazes de gerar radicais (WANG et al., 2016).

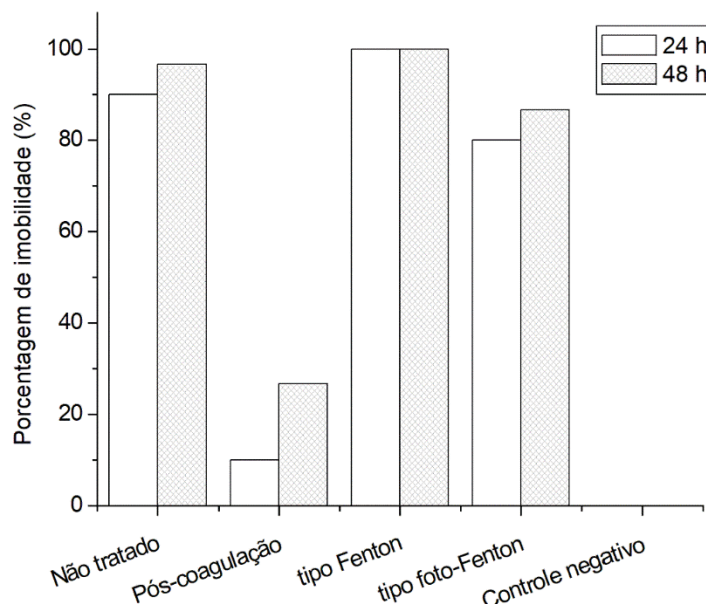
Os valores de condutividade elétrica do efluente após o tratamento estão diretamente relacionados à quantidade de sais dissolvidos e materiais inorgânicos em solução (APPELO; POSTMA, 2005), neste caso, quantidade de ferro disponível para a reação. Menores condutividades foram encontradas nas condições da Tabela 16 (pH = 3,0, concentração de H_2O_2 5000 mg L^{-1}), sendo um forte indicativo de que esta é a faixa ideal para o ferro catalisar reações do tipo Fenton nas condições estudadas.

O tratamento Fenton convencional requer uma concentração de ferro entre 50-80 ppm em processos batelada para serem observados efeitos significativos na capacidade de oxidação. Quando se leva em consideração limites estabelecidos por legislação para lançamento de efluentes em corpos hídricos, e.g. no Brasil e União Europeia, tem-se que as concentrações máximas para o metal é de 15 (BRASIL, 2005) e 2 ppm, respectivamente (WANG et al., 2016). Tendo isso em vista, o consumo de ferro remanescente da etapa de coagulação com cloreto férrico no tratamento tipo Fenton estudado contribui para, além da geração de radicais hidroxila no POA, reduzir a concentração de ferro no efluente final como forma de reciclagem do catalisador metálico.

5.7.5 Toxicidade aguda

A Figura 37 mostra a porcentagem de imobilidade dos micro crustáceos *Artemia salina* em manipueira não tratada, tratada por coagulação, seguida dos tratamentos sequenciais tipo Fenton e foto-Fenton (concentração de peróxido de 5000 mg L^{-1}), em 24 e 48 h de incubação, em uma concentração de 100% de efluente.

FIGURA 37 - PORCENTAGEM DE IMOBILIDADE DE *ARTEMIA SALINA* EM MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO, PÓS-COAGULAÇÃO, PÓS-TRATAMENTOS TERCIÁRIOS (TIPO FENTON) E CONTROLE NEGATIVO



Pode-se observar que o efluente não tratado e pós-tratados pelos processos tipo Fenton e foto-Fenton mostraram uma maior resposta à imobilidade dos micro crustáceos, em 24 e 48 h. A coagulação teve a menor influência sobre *Artemia salina*; dos POAs, processo tipo foto-Fenton foi o menos prejudicial a imobilidade. Em termos do tempo de incubação, de acordo com Carlos e colaboradores (2012), é esperado que quanto maior tempo de exposição (tanto da amostra nos tratamentos com POAs como de avaliação do potencial tóxico), maiores inibições são verificadas nos organismos-teste.

A Tabela 21 resume os dados de CE_{50} nos tratamentos aplicados, calculados pelo método Probit.

TABELA 21 - CE_{50} CALCULADO (EM $\mu\text{g mL}^{-1}$) DO EFLUENTE SEM TRATAMENTO, TRATADO POR COAGULAÇÃO E PELAS REAÇÕES TIPO FENTON EM 24 E 48 HORAS DE INCUBAÇÃO DA *ARTEMIA SALINA*

	CE_{50} (Intervalo de confiança 95%)	
	24 h	48 h
Efluente bruto	573,78 (539,26 – 608,30)	102,38 (74,44 – 130,34)
Pós-coagulação	>1000	>1000
Tipo Fenton	44,11 (31,9 – 56,31)	28,98 (11,02 – 46,94)
Tipo foto-Fenton	55,83 (51,94 – 59,72)	18,44 (2,72 – 34,17)

*Relação grau de toxicidade e CE_{50} - baixa toxicidade: $CE_{50} > 500 \mu\text{g/mL}$; moderada toxicidade: $100 \mu\text{g/mL} < CE_{50} < 500 \mu\text{g/mL}$; alta toxicidade: $CE_{50} < 100 \mu\text{g/mL}$ (AMARANTE et al., 2011)

As amostras tratadas por coagulação apresentaram baixa toxicidade para os micro crustáceos em 24 h e 48 h ($CE_{50} > 1000 \mu\text{g mL}^{-1}$), o que não permite estabelecer o intervalo de CE_{50} nesses casos e indica uma redução na natureza de periculosidade do efluente após esse tipo de tratamento.

O efluente sem tratamento, em 24 h de incubação, é considerado de baixa toxicidade por apresentar valores de $CE_{50} > 500 \mu\text{g/mL}$. Os menores valores de CE_{50} dos efluentes tratados via reações tipo Fenton indicam um maior potencial tóxico em relação ao efluente sem tratamento e pós-coagulado, em 24 h e 48 h de acordo com Amarante e colaboradores (2011). Quando se compara os POAs, a maior toxicidade foi observada no efluente após o tratamento tipo Fenton em 24 h de teste e após tipo foto-Fenton em 48 h de incubação. Assim, o agravamento da toxicidade foi observado ao longo do teste.

Embora os testes físico-químicos anteriormente relatados tenham constatado a oxidação de matéria orgânica da manipueira e que seja reconhecido que as reações de Fenton e suas variações diminuem a toxicidade das águas residuárias, os ensaios de toxicidade aguda aqui executados demonstraram que o efluente tratado ainda é altamente tóxico. Outros efluentes altamente salinos e com alta condutividade apresentam o mesmo efeito deletério na mortalidade de *Artemia salina*, e.g. águas residuárias de corantes têxteis (ALMEIDA; CORSO, 2016; PUNZI et al., 2015) e tintas (SILVA et al., 2016). A avaliação de toxicidade indica, portanto, a degradação incompleta das moléculas orgânicas presentes na manipueira e a presença de metabólitos tão tóxicos quanto os componentes originais. Neste aspecto, é importante destacar que após o tratamento da manipueira via POAs, apesar da melhoria no aspecto cor e turbidez do efluente final, a toxicidade é um fator que pode comprometer a disposição final do resíduo.

5.8 ADSORÇÃO

5.8.1 Influência da massa de carvão ativado na redução de DQO e turbidez

Numa primeira avaliação, foram testadas duas granulometrias bastante distintas (pulverizado e granulado 20x50) e massas diferentes de carvão ativado para ensaios de adsorção em manipueira. Em 30 mL de amostra, massas de 0,05, 0,1, 0,5 e 1,0 g foram empregadas com base na metodologia ASTM D 3860-98 (*Determination*

of Adsorption Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique). Nas Figuras 38 e 39 estão plotados dados referentes a resposta da adsorção com carvão ativado granulado na redução dos parâmetros turbidez e DQO de manipueira pré-tratada biologicamente em 120 minutos de experimento.

FIGURA 38 - DECAIMENTO DA TURBIDEZ (NTU) NO DECORRER DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO GRANULADO EM DIFERENTES MASSAS (g) E T = 25 °C

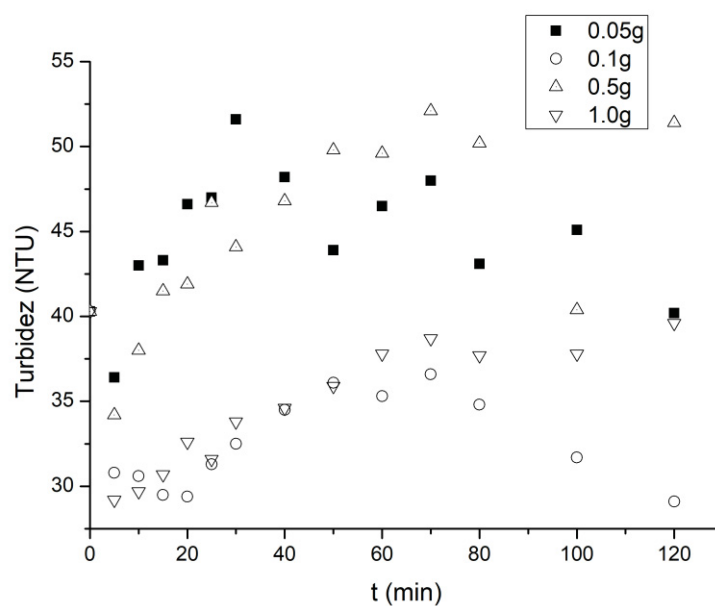
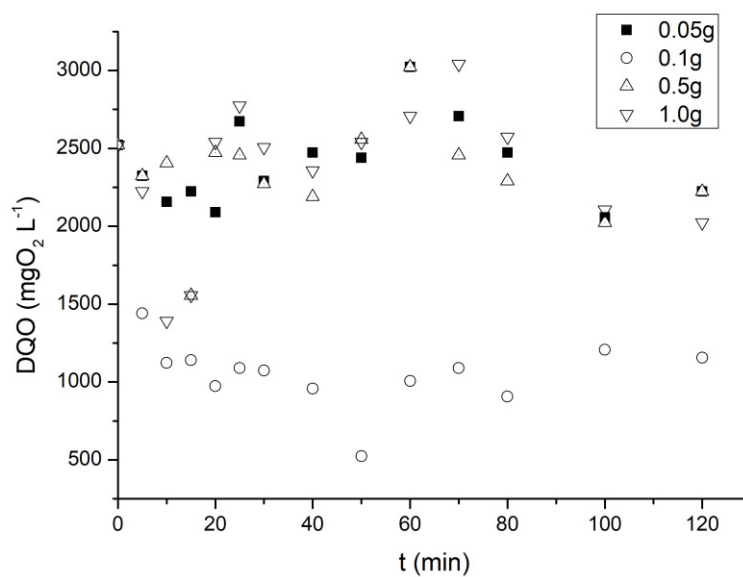


FIGURA 39 - DECAIMENTO DA DQO ($\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$) NO DECORRER DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO GRANULADO EM DIFERENTES MASSAS (g) E T = 25 °C



No ensaio com carvão granulado, observou-se que a massa de 0,1 g foi capaz de reduzir maior teor de DQO e turbidez das amostras quando comparado com as demais massas utilizadas, 5 e 19,6%, respectivamente. No entanto, quando se leva em consideração os ensaios sob mesmas condições com carvão pulverizado, atingiu-se remoções mais expressivas dos parâmetros, com destaque a condição estudada com 0,5 g de adsorvente, resultando em turbidez 59,3% e DQO 67,7% menores em relação à composição original do efluente, como verificado nas Figuras 40 e 41.

FIGURA 40 - DECAIMENTO DA TURBIDEZ (NTU) NO DECORRER DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO EM DIFERENTES MASSAS (g) E T = 25 °C

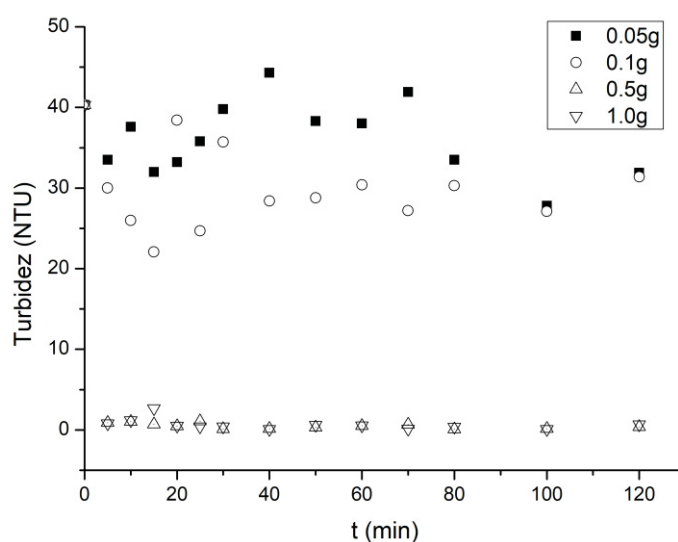
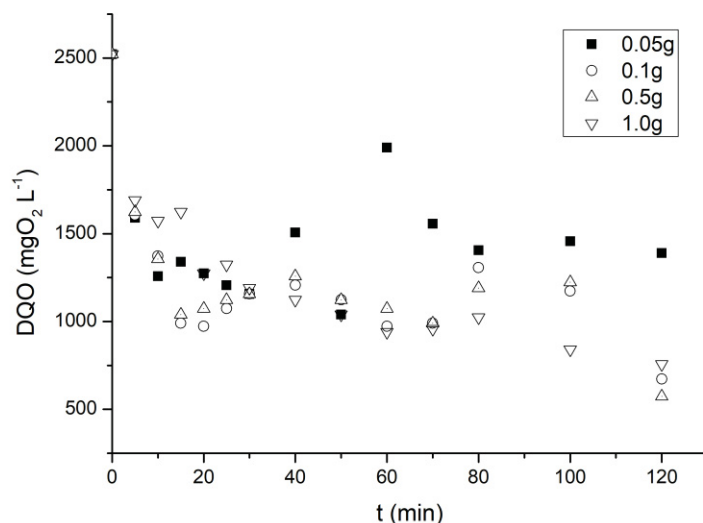


FIGURA 41 - DECAIMENTO DA DQO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) NO DECORRER DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO EM DIFERENTES MASSAS (g) E T = 25 °C



Além de possuir maior área superficial (contendo mais sítios de ligação), o carvão pulverizado atinge melhores respostas em sistemas em que há variação na concentração de alimentação do adsorvato e indicado em situações em que não há necessidade de regeneração. Assim, para a matriz complexa investigada, a adsorção com carvão ativado pulverizado apresentou melhores remoções de DQO e turbidez, apresentando-se como um potencial refinamento na área de tratamento desse efluente.

Nessa etapa, também pôde ser verificado que a massa de carvão teve grande influência nas respostas analíticas. Para investigar o efeito da temperatura sobre a capacidade adsorptiva do carvão ativo sobre a manipueira, selecionou-se a massa correspondente às maiores reduções observadas, ou seja, obtidas com 0,1 g de carvão granulado e 0,5 g de carvão em pó.

5.8.2 Influência da temperatura na adsorção de manipueira

Nas Figuras 42, 43 e 44 estão plotados turbidez, DQO e teor de cianeto das amostras durante a adsorção em temperaturas de 25, 35 e 45 °C com carvão ativado granulado e pulverizado.

FIGURA 42 - VARIAÇÃO DO PARÂMETRO TURBIDEZ NA ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO (NT) E PREVIAMENTE TRATADA POR LODO ATIVADO (B) EM CARVÃO ATIVO GRANULADO (0,1 g) E PULVERIZADO (0,5 g) EM T = 25, 35 E 45 °C

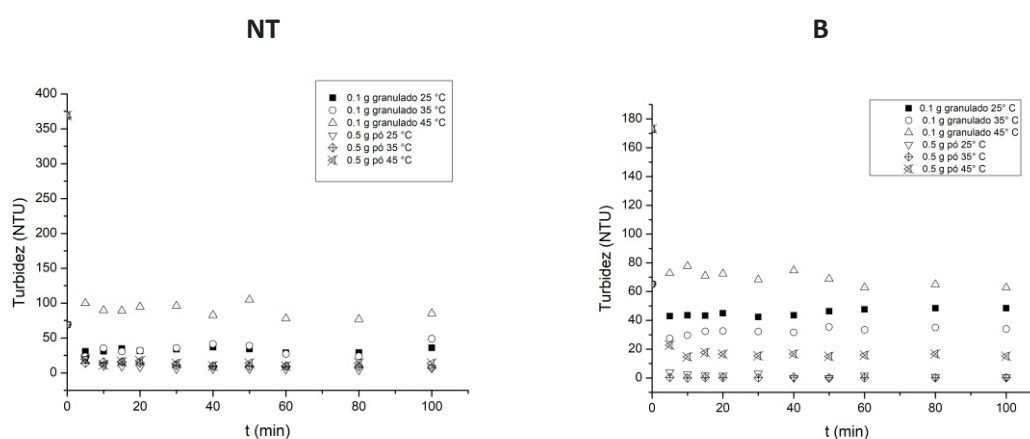


FIGURA 43 - VARIAÇÃO DO PARÂMETRO DQO NA ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO (NT) E PREVIAMENTE TRATADA POR LODO ATIVADO (B) EM CARVÃO ATIVO GRANULADO (0,1 g) E PULVERIZADO (0,5 g) EM T = 25, 35 E 45 °C

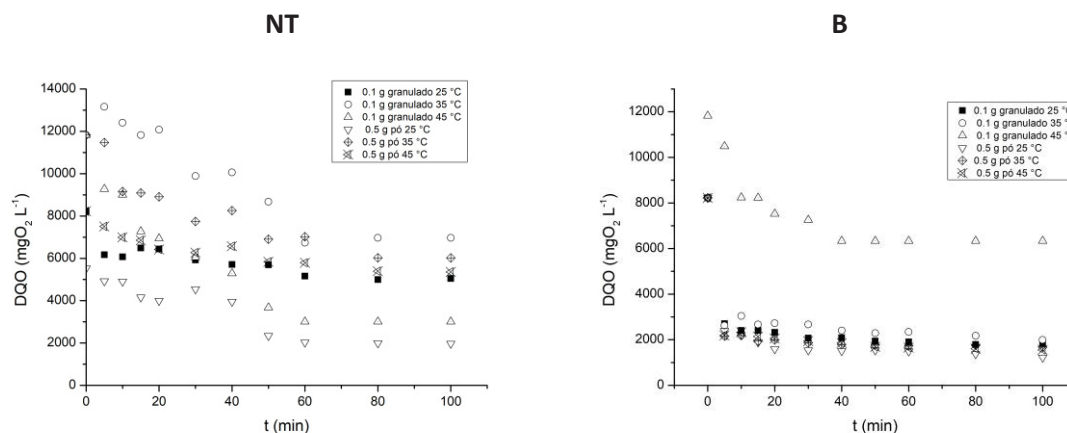
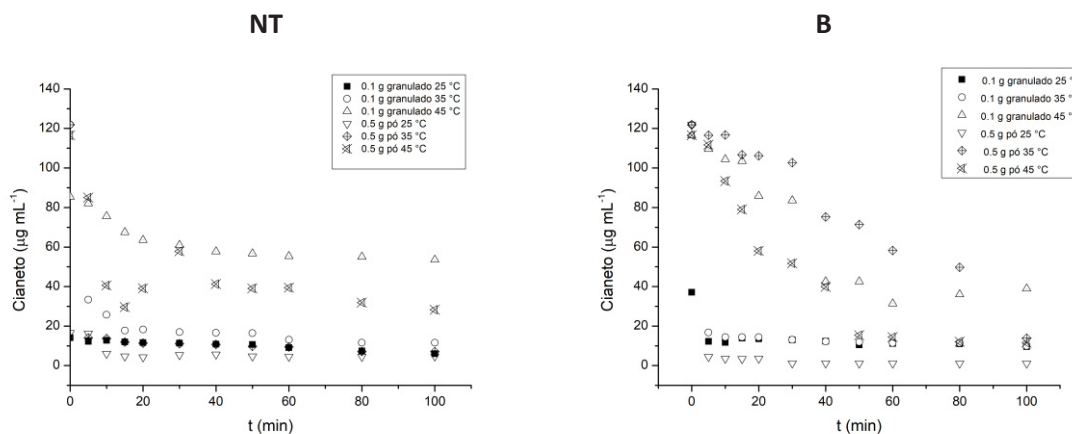


FIGURA 44 - VARIAÇÃO DO PARÂMETRO CIANETO NA ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO (NT) E PREVIAMENTE TRATADA POR LODO ATIVADO (B) EM CARVÃO ATIVO GRANULADO (0,1 g) E PULVERIZADO (0,5 g) EM T = 25, 35 E 45 °C



No geral, pôde-se observar que a temperatura de 45 °C não favoreceu a redução de DQO, turbidez e cianeto das amostras em ambas granulometrias de carvão testadas. Quando se compara as amostras sem tratamento prévio e aquelas que foram submetidas ao processo biológico anterior aos ensaios, nota-se que a adsorção foi mais eficiente nas remoções pretendidas. A partir de manipueira tratada por lodo, as reduções alcançadas foram 47 e 99% em turbidez, 76 e 85% em DQO e

92 e 99% no teor de cianeto com a utilização de carvão granulado (0,1 g) e em pó (0,5 g), respectivamente.

Avaliando-se o decaimento da DQO e do teor de cianeto, percebe-se um primeiro estágio de remoção acelerada dos componentes até 60 min, seguida de um estado estacionário e manutenção dos resultados. Álvarez, Pocostales e Beltrán (2011) observaram o mesmo comportamento nos estudos de adsorção empregando carvão ativado granulado, quando avaliaram o decaimento da DQO e COT de um mix de efluente do processamento de alimentos. A rápida cinética de adsorção foi atribuída ao tamanho dos poros do adsorvente, o que facilitaria a difusão dos adsorvatos para os sítios de ligação.

Com o potencial da adsorção na remediação da manipueira, principalmente no que se refere a remoção de cianeto, foi determinada a capacidade adsortiva dos carvões que apresentaram as maiores reduções dos parâmetros de interesse ao estudo.

5.8.3 Cinética de adsorção da manipueira: DQO, turbidez e cianeto livre

As Figuras 45 a 47 apresentam os gráficos cinéticos de pseudo-segunda ordem sobre a capacidade adsortiva dos carvões sobre a composição da manipueira, sendo observado o ajuste dos dados ao modelo proposto (Eq. 39):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_{ap}Q^2} + \frac{1}{Q} \cdot t \quad (39)$$

Em que t é o tempo em minutos, Q_t é a capacidade adsortiva (mg g^{-1}) no tempo t , k_{ap} é constante de adsorção (g/mg min) e Q é a capacidade adsortiva no equilíbrio.

FIGURA 45 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA (EM TERMOS DE DQO) EM CARVÃO ATIVADO GRANULADO E EM PÓ

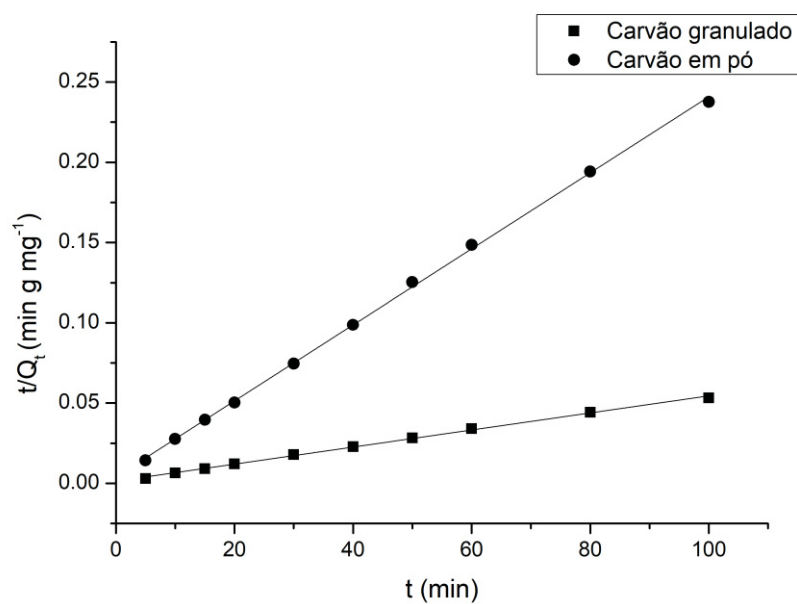


FIGURA 46 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA (EM TERMOS DE TURBIDEZ) EM CARVÃO ATIVADO GRANULADO E EM PÓ

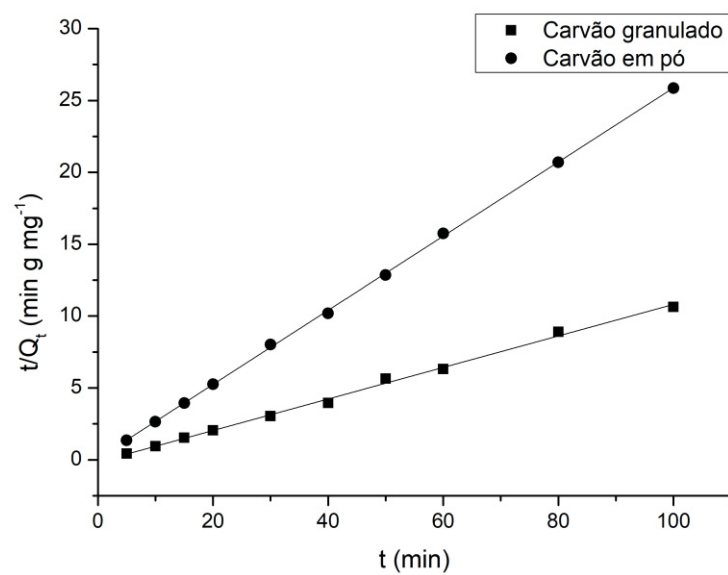
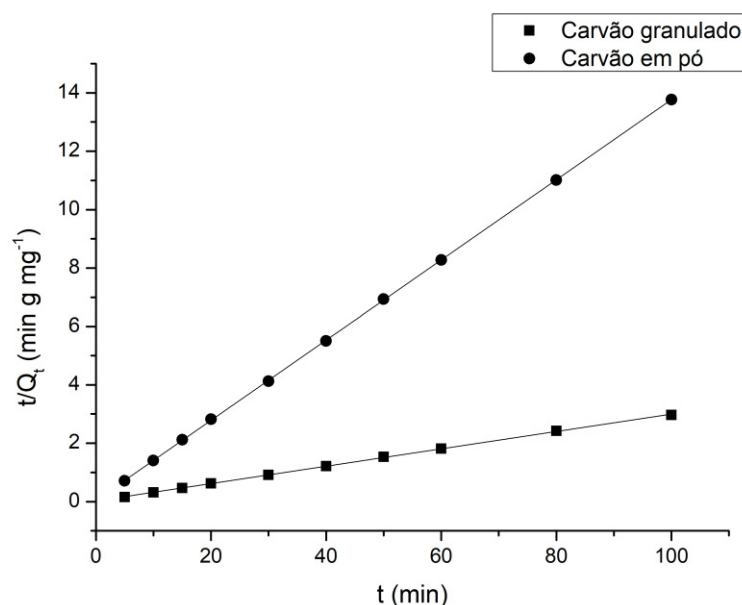


FIGURA 47 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA (EM TERMOS DE CIANETO LIVRE) EM CARVÃO ATIVADO GRANULADO E EM PÓ



A Tabela 22 resume os dados de constante de velocidade (k) juntamente com os coeficientes de determinação e erros padrão.

TABELA 22 - DADOS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DE MANIPUEIRA EM CARVÃO GRANULADO (0,1g T = 35 °C) E EM PÓ (0,5 g, T = 25 °C)

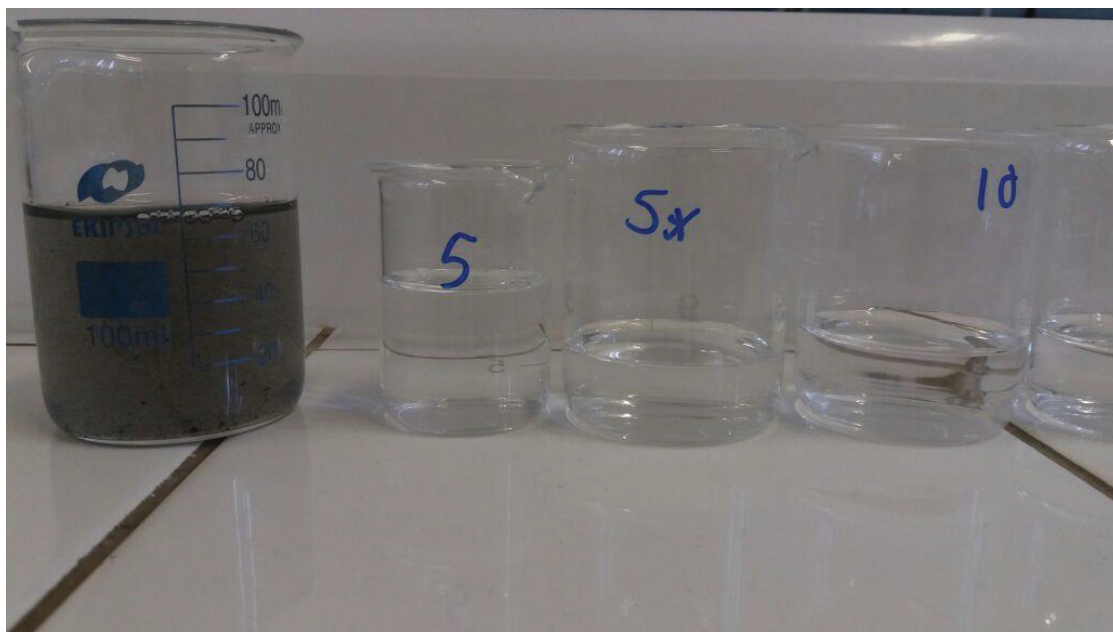
Parâmetro		Carvão granulado	Carvão em pó
DQO	k (g/mg.min)	0,005	0,024
	R^2	0,998	0,999
	RSS	$4,46 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$
Turbidez	k (g/mg.min)	0,109	0,258
	R^2	0,997	0,999
	RSS	0,308	0,137
Cianeto	k (g/mg.min)	0,0297	0,137
	R^2	0,9996	0,9999
	RSS	0,0024	0,0051

Com esses resultados, percebe-se que as maiores velocidades de reação foram para remoção de turbidez e cianeto das amostras de manipueira. Desta forma, no presente estudo, a adsorção foi uma importante ferramenta para remoção de cianeto livre presente na manipueira (um possível fator de inibição de tratamentos biológicos, por exemplo), além de mostrar-se eficiente na remoção de material dissolvido que permanece após processos de oxidação química ou tratamento

biológico (que resulta em turbidez dos efluentes), fator já reconhecido pela literatura (SOPHIA; LIMA, 2018).

Como resultado qualitativo, pode-se observar na Figura 49 o aspecto do efluente após o processo de adsorção.

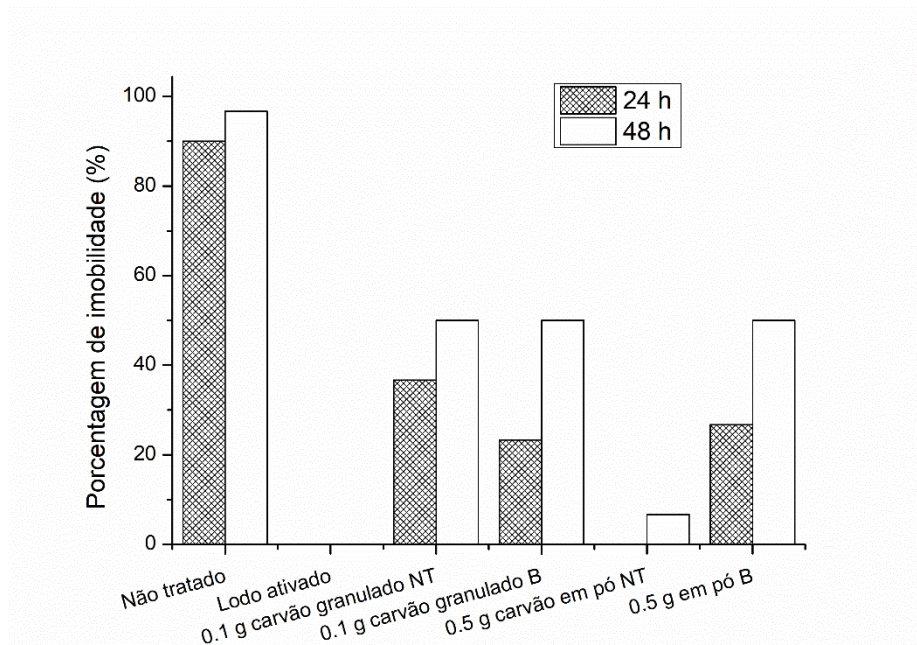
FIGURA 48 - APARÊNCIA DO EFLUENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA: APÓS A ADIÇÃO DE 0,5 g DE CARVÃO EM PÓ, EM 5 E 10 MIN DE COLETA NA ADSORÇÃO DA MANIPUEIRA



5.8.4 Avaliação de ecotoxicidade de manipueira após adsorção

A Figura 49 mostra a porcentagem de imobilidade dos micro crustáceos *Artemia salina* em manipueira não tratada, tratada via lodo ativado, seguida dos tratamentos sequenciais de adsorção, em 24 e 48 h de incubação, em uma concentração de 100% de efluente.

FIGURA 49 - PORCENTAGEM DE IMOBILIDADE DE *ARTEMIA SALINA* EM MANIPUEIRA SEM TRATAMENTO, PÓS-TRATAMENTO BIOLÓGICO, APÓS ADSORÇÃO EM CARVÃO GRANULADO E EM PÓ. CONTROLE NEGATIVO = 0%



A partir desta avaliação, percebe-se que a toxicidade da manipueira após passar pelo processo de adsorção foi reduzida em relação à amostra original. No entanto, o processo terciário agravou a imobilidade dos micro crustáceos, uma vez que no tratamento biológico não foi observado organismos teste imóveis; após a adição de carvão, principalmente o granulado, as amostras voltaram a apresentar efeito tóxico. Destaque para a ação do carvão em pó sobre o efluente não tratado, que não imobilizou *Artemia salina* em 24 h de incubação.

A Tabela 23 resume os dados de CE_{50} nos tratamentos aplicados, calculados pelo método Probit.

TABELA 23 - CE_{50} CALCULADO (EM $\mu\text{g mL}^{-1}$) DO EFLUENTE SEM TRATAMENTO, TRATADO POR SISTEMA BIOLÓGICO, APÓS ADSORÇÃO EM CARVÃO GRANULADO E EM PÓ

	CE_{50} (Intervalo de confiança 95%)	
	24 h	48 h
Efluente bruto	573,78 (539,26 – 608,30)	102,38 (74,44 – 130,34)
Pós-lodo ativado	62,36 (48,59 – 76,11)	62,36 (48,59 – 76,11)
Adsorção carvão granulado efluente sem tratamento anterior	54,71 (42,25 – 56,71)	33,84 (10,53 – 54,89)
Adsorção carvão granulado efluente tratado biologicamente	29,51 (16,74 – 54,34)	24,24 (10,51 – 34,95)
Adsorção carvão em pó efluente sem tratamento anterior	30,88 (24,02 – 47,99)	29,57 (15,11 – 44,04)
Adsorção carvão em pó efluente tratado biologicamente	38,11 (29,16 – 55,19)	27,74 (12,50 – 44,86)

*Relação grau de toxicidade e CE_{50} - baixa toxicidade: $CE_{50} > 500 \mu\text{g/mL}$; moderada toxicidade: $100 \mu\text{g/mL} < CE_{50} < 500 \mu\text{g/mL}$; alta toxicidade: $CE_{50} < 100 \mu\text{g/mL}$ (AMARANTE et al., 2011)

Os dados de concentração efetiva mostram o agravamento de toxicidade das amostras de manipueira, mesmo após o processo terciário de adsorção. Ainda que a estimativa da CE_{50} leve a conclusão da alta toxicidade das amostras, é importante observar a imobilidade após o processo de adsorção e compará-la às demais técnicas terciárias de tratamento de efluentes. As menores porcentagens de imobilidade foram observadas nesse tipo de tratamento sequencial, corroborando a remoção de toxicidade frente à diversos tratamento de efluentes, sendo esta uma grande vantagem frequentemente relatada em literatura (SOPHIA; LIMA, 2018).

6. CONCLUSÃO

A aplicação de processos convencionais e terciários de forma sequencial tem se mostrado uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes de elevada carga orgânica. Mesmo sendo constituída basicamente por carboidratos, a manipueira demonstrou ser um efluente de complexa tratabilidade, por seus altos teores de DQO, COT, turbidez e sólidos totais, além de pH ácido, evidenciando quanto o rejeito pode ser danoso ao meio ambiente.

Os processos primários de tratamentos de efluentes são de suma importância quando se objetiva a melhora na qualidade ambiental de rejeitos com elevado potencial poluidor, além de otimizar etapas posteriores. Maiores reduções em termos de DQO na coagulação/floculação da manipueira foram obtidas em pH 6,0 e concentração de agente coagulante FeCl_3 de 1200 mg L^{-1} .

Após o tratamento biológico com lodo ativado, observou-se a redução de grande parte da carga orgânica do efluente, alcançando remoções de DQO na faixa de 68,8% no reator com adição de carvão ativado e 64,1% no reator sem carvão. O carvão pouco contribuiu na redução de DQO, mas foi capaz de reduzir a toxicidade do efluente.

Com a utilização de ozônio, a absorbância das amostras em 393 nm foi reduzida no decorrer dos processos, sendo que dentre os sistemas avaliados a combinação $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ foi a mais favorável na redução da absorbância (74%) do efluente, além de fornecer uma maior constante cinética de degradação ($2,236 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). A turbidez e DQO foram reduzidas em 95% e 30%, respectivamente, após o processo sequencial de coagulação e ozonização. Os testes de toxicidade com *Artemia salina* indicaram a degradação de componentes orgânicos da manipueira após os tratamentos baseados em ozônio. Assim, verificou-se a potencialidade destas reações para degradação de matéria orgânica, principalmente dos compostos que fornecem cor e turbidez ao efluente, verificada via avaliação dos espectros de absorção e sua cinética. A melhor condição obtida foi no sistema $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1000 ppm, resultando em uma DQO = $7375 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$; turbidez = 2,7 NTU e absorbância (393 nm) = 0,031.

Nos processos de tratamento de coagulação seguida de O_3 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, observou-se a ação do peróxido foi limitada, obtendo-se mudanças pouco

significativas em parâmetros como DQO, turbidez e absorvância. Além disso, o efluente tratado pelos sistemas baseados em ozônio permaneceu altamente tóxico. Os dados experimentais de decaimento apresentaram ajustes satisfatórios em modelo de pseudo-primeira ordem e a condição de maior potencial para degradação da manipueira foi em pH 6,0 e 30% O_2/O_3 . Características finais do efluente tratado nesta condição: DQO = $2566 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$; turbidez = 2,4 NTU e absorvância (393 nm) = 0,143.

Quando se avaliou as reações de Fenton clássica para tratamento do efluente do processamento de mandioca, as remoções dos parâmetros avaliados foram muito baixas em relação aos outros processos combinados. Desta forma, as reações tipo Fenton mostraram-se mais promissoras. Em concentração de peróxido mais elevada (5000 mg L^{-1}), foi observado um decaimento de 68% em relação a turbidez (37,3 NTU) e cerca de 70% em relação a DQO ($1035 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) no sistema tipo foto-Fenton, mesmo em taxas lentas de reação. Os resultados indicam que a inclusão de radiação UV aumenta a viabilidade das reações tipo Fenton, por suplementar o meio reacional com radicais hidroxila, verificado pelos ensaios com o sequestrante t-Butanol. Assim, o uso do ferro remanescente da etapa preliminar de tratamento mostrou-se de grande potencial como catalisador de processos oxidativos avançados tipo Fenton, por tornar o tratamento terciário mais econômico e menos agressivo ao meio ambiente, pela menor produção de lodo residual e redução do conteúdo do metal no efluente final, o que diminui a capacidade poluente do efluente inclusive em termos de resíduo sólido.

Por fim, nos estudos envolvendo adsorção com avaliações do decaimento de DQO, turbidez e cianeto, atingiram-se remoções importantes dos parâmetros, principalmente no que se refere ao cianeto. Observou-se que a temperatura elevada (45°C) não favoreceu os mecanismos de transferência de massa. Carvão pulverizado foi o adsorvente com melhores respostas analíticas, em que temperatura ambiente foi suficiente para que a DQO, a turbidez e a concentração de cianeto livre fossem reduzidos em 85, 99 e 99% respectivamente. Características finais do efluente tratado nesta condição: DQO = $1223 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$; turbidez = 0,86 NTU e cianeto livre = $1,07 \text{ mg L}^{-1}$.

Com a qualidade do efluente obtido pelos tratamentos convencionais combinados a processos terciários, propõe-se para este produto a prática do reuso direto não potável de água, disposto na resolução nº 54 de 2005 (publicada pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos) como a utilização de água residuária nos

processos industriais. O reuso dos efluentes tem tido cada vez mais importância no cenário industrial, por possuir baixo custo de implantação e de operação. A água de reuso na produção de alimentos pode ser destinada como água que alimenta sistema de refrigeração, água de limpeza das instalações ou água aquecida, conforme necessidade. Sendo um procedimento de racionalização (devido ao esgotamento dos recursos hídricos, alto custo dos tratamentos de água) e conservação (pela redução da descarga de efluentes), contribui amplamente para a preservação do meio ambiente.

A partir dos estudos aqui conduzidos, sugere-se como pesquisas futuras sobre o tratamento do efluente do processamento de farinha de mandioca: a otimização dos processos com maior potencial de redução de parâmetros ambientais, estreitando-se faixas de trabalho (em termos de pH, temperatura, quantidade de catalisador por exemplo); ao se empregar como tratamento os processos oxidativos avançados, investigar os radicais atuantes nas reações e propor mecanismos; avaliar a sequência POAs + adsorção para alcançar a potabilidade da água residuária; investigar outros organismos teste indicadores de toxicidade aguda, abrangendo outros níveis tróficos e aumentando a confiabilidade da avaliação.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Acid Blue 161: Decolorization and toxicity analysis after microbiological treatment. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 227, 468, 2016.
- ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review. **Environmental Technology**, v. 22, n. 4, p. 409-427, 2001.
- ÁLVAREZ, P. M.; POCOSTALES, J. P.; BELTRÁN, F. J. Granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 776–783, 2011.
- AMARANTE, C. B.; MÜLLER, A. H.; PÓVOA, M. M.; DOLABELA, M. F. Estudo fitoquímico biomonitorado pelos ensaios de toxicidade frente à *Artemia salina* e de atividade antiplasmódica do caule de aninga (*Montrichardia linifera*). **Acta Amazonica**, v. 41, n. 3, p. 431-434, 2011.
- American Society for Testing and Materials (ASTM): D3860-98. **Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique**. Pensilvânia, 2014.
- AMORIM, N. C. S.; ALVES, I.; MARTINS, J. S.; AMORIM, E. L. C. Biohydrogen production from cassava wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 603-612, 2014.
- ANDREANI, C. L.; TORRES, D. G. B.; SCHULTZ, L.; CARVALHO, K. Q.; GOMES, S. D. Hydrogen production production from cassava processing wastewater in an anaerobic fixed bed reactor with bamboo as a support material. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 35, n. 3, p. 578-587, 2015.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington: APHA/AWWA, 1998.

- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater and Pollution**, second ed. Taylor & Francis, London, 2005.

- AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Combined coagulation and electrochemical process to treat and detoxify a real textile effluent. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 227, 266, 2016.

- ARSLAN, A.; VELI, S.; BINGÖL, D. Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 561-567, 2014.

- ASHRAF, M. I.; ATEEB, M.; KHAN, M. H.; AHMED, N.; MAHMOOD, Q.; ZAHIDULLAH. Integrated treatment of pharmaceutical effluents by chemical coagulation and ozonation. **Separation and Purification Technology**, v. 158, p. 383-386, 2016.

- ASSALIN, M. R.; ALMEIDA, E. S.; ROSA, M. A.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Application of ozonation process in industrial wastewaters: textile, kraft E1 and whey effluents. **Environmental Technology**, v. 25, p. 867-872, 2004.

- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). **Official Methods of Analysis**, seventeenth ed. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD, 2000.

- Associação Brasileira e Normas Técnicas (ABNT): NBR 10561. **Águas – Determinação de resíduo sedimentável (sólidos sedimentáveis) - Método do cone de Imhoff**. Rio de Janeiro, 1988. 2 p.

- AVANCINI, S. R. P.; FACCIN, G. L.; VIEIRA, M. A.; ROVARIS, A. A.; PODESTÁ, R.; TRAMONTE, R.; DE SOUZA, N. M. A.; AMANTE, E. R. Cassava starch fermentation wastewater: characterization and preliminary toxicological studies. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, 2273-2278, 2007.

- AYTAR, P.; GEDIKLI, S.; SAM, M.; FARIZOĞLU, B.; ÇABUK, A. Sequential treatment of olive oil mill wastewater with adsorption and biological and photo-Fenton oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 3060-3067, 2013.

- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.

- BARCELOUX, D. G. Cyanogenic Foods (cassava, fruit kernels, and cycad seeds). **Disease-A-Month**, v. 55, n. 6, p. 336-352, 2009.

- BARRETO, M. T. L.; MAGALHÃES, A. G.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R.; DUARTE, A. S.; TAVARES, U. E. Desenvolvimento e acúmulo de macronutrientes em plantas de milho biofertilizadas com manipueira. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 5, p. 487-494, 2014.

- BARROS, F. F. C.; PONEZI, A. N.; PASTORE, G. M. Production of biosurfactant by *Bacillus subtilis* LB5a on a pilot scale using cassava wastewater as substrate. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 35, p. 1071-1078, 2008.

- BARROS, F. F. C.; QUADROS, C. P.; PASTORE, G. M. Propriedades emulsificantes e estabilidade do biossurfactante produzido por *Bacillus subtilis* em manipueira. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 979-985, 2008.

- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment – a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 1323-1338, 2008.

- BENTO, A. P.; SEZERINO, P. H.; PHILIPPI, L. S.; REGINATTO, V.; LAPOLLI, F. R. Caracterização da microfauna em estação de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados: um instrumento de avaliação e controle do processo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 329-338, 2005.

- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 15, p. 244-271, 2015.

- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608- 633, 2017.

- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 554, de 30 de agosto de 1995. Norma de identidade, qualidade, apresentação, embalagem,

armazenamento e transporte da farinha de mandioca. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, set. 1995.

- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 18 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, mar. 2005.

- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 23, de 14 de dezembro de 2005. Regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados da raiz da mandioca. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, dez. 2005.

- BRASIL. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Resolução nº 54, de 28 de novembro de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, março. 2006.

- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

- BUSTILLO-LECOMPTE, C. F.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p. 287-302, 2015.

- CABRAL, J. R.; FREITAS, P. S. L.; BERTONHA, A.; MUNIZ, A. S. Effects of wastewater from a cassava industry on soil chemistry and crop yield of lopsided oats (*Avena strigosa* Schreb.). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 1, p. 19-26, 2010.

- CAMPOS, A. T.; DAGA, J.; RODRIGUES, E. E.; FRANZENER, G.; SUGUIY, M. M. T.; SYPERRECK, V. L. G. Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização. **Engenharia Agrícola**, v. 26, n. 1, p. 235-242, 2006.

- CAO, W.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1136-1143, 2011.

- CAO, Y. L.; PAN, Z. H.; SHI, Q. X.; YU, J. Y. Modification of chitin with high adsorption capacity for methylene blue removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 392-399, 2018.

- CAPPELLETTI, B. M.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R.; ANTÔNIO, R. V. Fermentative production of hydrogen from cassava processing wastewater by *Clostridium acetobutylicum*. **Renewable Energy**, v. 36, p. 3367-3372, 2011.

- CARDOSO, É.; CARDOSO, D. C.; CRISTIANO, M. P.; SILVA, L.; BACK, A. J.; BERNARDIN, A. M.; PAULA, M. M. S. Use of *Manihot esculenta*, Crantz processing residue as biofertilizer in corn crops. **Research Journal of Agronomy**, v. 3, n. 1, p. 1-8, 2009.

- CARLOS, L.; MÁRTIRE, D. O.; GONZALEZ, M. C.; GOMIS, J.; BERNABEU, A.; AMAT, A. M.; ARQUES, A. Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. **Water Research**, v. 46, p. 4732-4740, 2012.

- CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Segrac, v. 5, 1997.

- CHINWETKITVANICH, S.; TUNTOOLVEST, M.; PANSWAD, T. Anaerobic decolorization of reactive dyebath effluents by a two-stage UASB system with tapioca as a co-substrate. **Water Research**, v. 34, n.8, p. 2223-2232, 2000.

- CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O. **Estudo do processo de fabricação da farinha de mandioca**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2006. 75 p.

- CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; MATHIAS, E. A.; OLIVEIRA, S. S. Quantificação de cianeto total nas etapas de processamento das farinhas de mandioca dos grupos seca e d'água. **Acta Amazonica**, v. 40, n. 1, p. 221-226, 2010.

- CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 90 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

- COLIN, X.; FARINET, J. L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1602-1607, 2007.

- Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Perspectivas para a agropecuária Volume 2 – safra 2014/2015**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_09_10_18_03_00_perspectivas_2014-15.pdf> Acesso em: 07 mar. 2018.

- COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

- COSTA, S. G. V. A. O.; LÉPINE, F.; MILOT, S.; DÉZIEL, E.; NITSCHKE, M.; CONTIERO, J. Cassava wastewater as a substrate for the simultaneous production of rhamnolipids and polyhydroxyalkanoates by *Pseudomonas aeruginosa*. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 36, p. 1063-1072, 2009.

- COSTA, S. G. V. A. O.; NITSCHKE, M.; LÉPINE, F.; DÉZIEL, E.; CONTIERO, J. Structure, properties and applications of rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* L2-1 from cassava wastewater. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 1511-1516, 2010.

- COSTA FILHO, B. M.; SILVA, V. M.; SILVA, J. O.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: biodegradability and toxicity assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 174, p. 71-78, 2016.

- CRUZ, R.; PÁEZ, H.; FERNANDES, A. R.; SILVA, C. A. B. Processamento de mandioca (farinha seca, raspas e amido – dois projetos de tamanhos diferentes: 5 e 20 t/dia). In: SILVA, C. A. B.; FERNANDES, A. R. **Projetos de empreendimentos agroindustriais – produtos de origem vegetal**. 1ª edição. Viçosa: Editora UFV, 2005. P. 215-273.

- DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

- DAMASCENO, S.; CEREDA, M. P.; PASTORE, G. M. Desenvolvimento de *Geotrichum fragrans* em manipueira. **Energia na Agricultura**, v. 14, n. 2, p. 7-14, 1999.

- DAMASCENO, S.; CEREDA, M. P.; PASTORE, G. M.; OLIVEIRA, J. G. Production of volatile compounds by *Geotrichum fragrans* using cassava wastewater as substrate. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 411-414, 2003.

- DANTAS, M. S. M.; ROLIM, M. M.; DUARTE, A. S.; PEDROSA, E. M. R.; TABOSA, J. N.; DANTAS, D. C. Crescimento do girassol adubado com resíduo líquido do processamento de mandioca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 4, p. 350-357, 2015.
- DEHUA, M.; LUJUN, C.; RUI, L. Removal of novel antiandrogens identified in biological effluents of domestic wastewater by activated carbon. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 702-710, 2017.
- DEL BIANCHI, V. L. **Balanço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca em uma empresa de médio porte do Estado de São Paulo**, 1998. 118 p. Tese (Doutorado em Agronomia), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1998.
- DIMPE, K. M.; NGILA, J. C.; NOMNGONGO, P. N. Preparation and application of a tyre-based activated carbon solid phase extraction of heavy metals in wastewater samples. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 105, p. 161-169, 2018.
- DONÁ, G.; CARPINÉ, D.; LEIFELD, V.; DANTAS, T. L. P.; CASTILHOS, F.; IGARASHI-MAFRA, L. Efficient remove methylparaben by ozonation process. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2018. DOI: 10.1007/s13762-018-1886-5.
- DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96, 2015.
- DROCHIOIU, G. Highly selective and sensitive reaction of cyanide with 2,2-dihydroxy-1,3-indanedione. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 372, p. 744-747, 2002.
- DUARTE, A. S.; SILVA, E. F. F.; ROLIM, M. M.; FERREIRA, R. F. A. L.; MALHEIROS, S. M. M.; ALBUQUERQUE, F. S. Uso de diferentes doses de manipueira na cultura da alface em substituição à adubação mineral. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 262-267, 2012.
- ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PCCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 631-42, 2007.

- FAI, A. E. C.; SIMIQUELI, A. P. R.; ANDRADE, C. J.; GHISELLI, G.; PASTORE, G. M. Optimized production of biosurfactant from *Pseudozyma tsukubaensis* using cassava wastewater and consecutive production of galactooligosaccharides: An integrated process. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 4, p.535-542, 2015.

- FAO/WHO. 1991. Joint FAO/WHO food standards programme. In: **Codex Alimentarius** Commission XII (Suppl. 4). Rome: FAO.

- FAVARO, S. P.; ALBA, Y. C.; SOUZA, A. D. V.; VIANNA, A. C. A.; ROEL, A. R. Characterization of lettuce (*Lactuca sativa* L.) grown with biopesticides and deltamethrin. **Scientia Horticulturae**, v.130, p. 498-502, 2011.

- FEIDEN, A.; CEREDA, M. P. Potencial energético do biogás gerado no tratamento de águas residuárias de feculárias em sistema piloto de biodigestão anaeróbia com separação de fases. **Energia na Agricultura**, v. 18, n. 2, p. 54-66, 2003.

- FERRAZ, F. M.; BRUNI, A. T.; DEL BIANCHI, V. L. Performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) in treatment of Cassava wastewater. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 40, p. 48-53, 2009.

- FERREIRA ROSA, P. R.; GOMES, B. C.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, E. L. Characterization and antimicrobial activity of lactic acid bacteria from fermentative bioreactors during hydrogen production using cassava processing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, n. 15, p. 1-9, 2016.

- FIA, F. R. L.; MATOS, A. T.; BORGES, A. C.; FIA, R.; CECON, P. R. Treatment of wastewater from coffee bean processing in anaerobic fixed bed reactors with different support materials: performance and kinetic modeling. **Journal of Environmental Management**, v. 108, p. 14-21, 2012.

- FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 5th edition, Kendallville, Prentice Hall, Kendallville, 2016.

- FURTADO, J. L. B.; BEZERRA, C. W. B.; MARQUES, E. P.; MARQUES, A. L. B. Cianeto em tiquiras: riscos e metodologia analítica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 694-700, 2007.

- GLEADOW, R.; PEGG, A.; BLOMSTEDT, K. Resilience of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) to salinity: implications for food security in low-lying regions. **Journal of Experimental Botany**, v. 67, n. 18, p. 5403-5413, 2016.

- GODOY, A. M. G.; SANTOS, R. J. C. Gestão dos efluentes líquidos das indústrias de farinha de mandioca de Araruna – PR. **Produto & Produção**, v. 7, n. 3, p. 37-49, 2004.

- GOMES, J.; COSTA, R.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; MARTINS, R. C. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. **Science of the Total Environment**, v. 586, p.265-283, 2017.

- GOMIS, J.; PREVOT, A. B.; MONTONERI, E.; GONZÁLEZ, M. C.; AMAT, A. M.; MÁRTIRE, D. O.; ARQUES, A.; CARLOS, L. Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 236-243, 2014.

- GONZAGA, A. D.; GARCIA, M. V. B.; SOUSA, S. G. A.; PY-DANIEL, V.; CORREA, R. S.; RIBEIRO, J. D. Toxicidade de manipueira de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) e erva-de-rato (*Palicourea marcgravii* St. Hill) a adultos de *Toxoptera citricida* Kirkaldy (Homoptera: Aphididae). **Acta Amazonica**, v. 38, n. 1, p. 101-106, 2008.

- GROXKO, M. **Mandiocultura - Análise da conjuntura agropecuária safra 2017/18.** Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2018/Mandioca_2017_18.pdf>. Acesso em: 07 mar. 2018.

- GUERREIRO, L. F.; RODRIGUES, C. S. D.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; MADEIRA, L. M. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 237-248, 2016.

- GUZMÁN, J.; MOSTEO, R.; SARASA, J.; ALBA, J. A.; OVELLEIRO, J. L. Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. **Separation and Purification Technology**, v 164, p. 155-162, 2016.

- HU, R.; ZHANG, L.; HU, J. Investigation of ozonation kinetics and transformation products of sucralose. **Science of the Total Environment**, v. 603-604, p. 8-17, 2017.
- HUANG, X.; XIE, B.; LI, X.; PAN, B.; YUAN, S.; ZHANG, Y.; SHAN, C. Enhanced HO• production from ozonation activated by EDTA. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 562-568, 2016.
- IBÁÑEZ, G. R.; LÓPEZ, J. L. C.; GARCÍA, B. E.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Controlling pH in biological depuration of industrial wastewater to enable micropollutant removal using a further advanced oxidation process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, p. 1274-1282, 2014.
- INOUE, K. R. A.; SOUZA, C. F.; MATOS, A. T.; SANTOS, N. T.; FERREIRA, W. P. M. Concentração de nutrientes em plantas de milho, adubadas com biofertilizantes, obtidos na digestão anaeróbia da manipueira. **Engenharia na Agricultura**, v. 19, n. 3, p. 236-243, 2011.
- JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE, M.; OLLER, I.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I. Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 205-213, 2015.
- KAEWKANNETRA, P.; IMAI, T.; GARCIA-GARCIA, F. J.; CHIU, T. Y. Cyanide removal from cassava mill wastewater using *Azotobactor vinelandii* TISTR 1094 with mixed microorganisms in activated sludge treatment system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 224-228, 2009.
- KAKOI, B.; KALULI, J. W.; NDIBA, P.; THIONG'O, G. Banana pith as a natural coagulant for polluted river water. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 699-705, 2016.
- KALKAN, Ç.; YAPSAKLI, K.; MERTOGLU, B.; TUFAN, D.; SAATCI, A. Evaluation of Biological Activated Carbon (BAC) process in wastewater treatment secondary effluent for reclamation purposes. **Desalination**, v. 265, p. 266-273, 2011.
- KRUEGER, C. L.; RADETSKI, C. M.; BENDIA, A. G.; OLIVEIRA, I. M.; CASTRO-SILVA, M. A.; RAMBO, C. R.; ANTÔNIO, R. V.; LIMA, A. O. S. Bioconversion of cassava starch by-product into *Bacillus* and related bacteria polyhydroxyalkanoates. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 15, n. 3, p. 1-13, 2012.

- KUCZMAN, O.; GOMES, S. D.; TAVARES, M. H. F.; TORRES, D. G. B.; ALCÂNTARA, M. S. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 1, p. 143-149, 2011.

- KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Cassava starch extraction effluent treatment in a one phase tubular horizontal pilot reactor with support medium. **Engenharia Agrícola**, v. 34, n. 6, p. 1270-1282, 2014.

- LAMEGO NETO, L. G.; COSTA, R. H. R. Tratamento de esgoto sanitário em reator híbrido em bateladas sequenciais: eficiência e estabilidade na remoção de matéria orgânica e nutrientes (N, P). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 411-420, 2011.

- LARSEN, A. C.; GOMES, B. M.; GOMES, S. D.; ZENATTI, D. C.; TORRES, D. G. B. Anaerobic co-digestion of crude glycerin and starch industry effluent. **Engenharia Agrícola**, v. 33, n. 2, p. 341-352, 2013.

- LÁZARO, C. Z.; BOSIO, M.; FERREIRA, J. S.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, E. L. The biological hydrogen production potential of agroindustrial residues. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, p. 273-280, 2015.

- LEAÑO, E. P.; BABEL, S. Effects of pretreatment methods on cassava wastewater for biohydrogen production optimization. **Renewable Energy**, v. 39, p. 339-346, 2012.

- LEBOT, V.; KAOH, J. Estimating sugars in 212 landraces and hybrids of sweet type cassava (*Manihot esculenta* Crantz, Euphorbiaceae). **Genetic Resources and Crop Evolution**, v. 64, p. 2093-2103, 2017.

- LEIFELD, V.; SANTOS, T. P. M.; ZELINSKI, D. W.; IGARASHI-MAFRA, L. Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 222, p. 284-292, 2018.

- LEIFELD, V.; TAKASHINA, T. A.; ZENI, J. C.; RIBEIRO, M. A.; IGARASHI-MAFRA, L. Sequential coagulation treatment and processes based on ozone (O₃, O₃/UV, O₃/UV/H₂O₂) for remediation of agro-food industrial wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 106, p. 80-89, 2018.

- LI, J.; ZHAO, L.; QIN, L.; TIAN, X.; WANG, A.; ZHOU, Y.; MENG, L.; CHEN, Y. Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 146, p. 442-449, 2016.

- LIANG, L.; TAN, J.; PENG, Y.; XIA, W.; XIE, G. The role of polyaluminum chloride in kaolinite aggregation in the sequent coagulation and flocculation process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p. 57–61, 2016.

- LIN, A. Y.; LIN, C.; CHIOU, P. A.; HONG, P. A. O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, p. 452-458, 2009.

- LINHARES, L. A.; FILHO, F. B. E.; BELLIS, V. M.; SANTOS, E. A.; IANHEZ, R. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos brasileiros. **Acta Agronômica**, v. 59, n. 3, p. 303-315, 2010.

- LIU, Y.; JIANG, J.; MA, J.; YANG, Y.; LUO, C.; HUANGFU, X.; GUO, Z. Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/hydrogen peroxide) processes. **Water Research**, v. 68, p. 750-758, 2015.

- LU, N.; ZHOU, S.; ZHUANG, L.; ZHANG, J.; NI, J. Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. **Biochemical Engineering Journal**, v. 43, p. 246-251, 2009.

- LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; LAN, Y. B.; LI PUMA, G. Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. **Water Research**, v. 43, p.1523-1532, 2009.

- LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; LI PUMA, G. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 235-241, 2010.

- LUTTERBECK, C. A.; WILDE, M. L.; BAGINSKA, E.; LEDER, C.; MACHADO, E. L.; KÜMMERER, K. Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ - Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 527-528, p. 232-245, 2015.

- MAGALHÃES, A. G.; ROLIM, M. M.; DUARTE, A. S.; BEZERRA NETO, E.; TABOSA, J. N.; PEDROSA, E. M. R. Desenvolvimento inicial do milho submetido à adubação com manipueira. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 7, p. 675-681, 2014.

- MAGALHÃES, A. G.; ROLIM, M. M.; DUARTE, A. S.; PEDROSA, E. M. R.; SILVA, E. F. F. Chemical attributes of soil and dry mass accumulation of maize fertilized with cassava wastewater. **Engenharia Agrícola**, v. 35, n. 3, p. 458-469, 2015.

- MAGESHKUMAR, M.; KARTHIKEYAN, R. Modelling the kinetics of coagulation process for tannery industry effluent treatment using *Moringa oleifera* seeds protein. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 32, p. 14954-14964, 2015.

- MAKKAR, R. S.; CAMEOTRA, S. S.; BANAT, I. M. Advances in utilization of renewable substrates for biosurfactant production. **AMB Express**, v. 1, p.5-23, 2011.

- MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; BRITES-NÓBREGA, F. F. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 762-773, 2015.

- MARÓSTICA JR., M. R.; PASTORE, G. M. Biotransformation of citronellol in rose-oxide using Cassava wastewater as a medium. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 690-696, 2006.

- MAROSTICA JR., M. R.; PASTORE, G. M. Production of R-(+)- α -terpineol by the biotransformation of limonene from orange essential oil, using cassava waste water as medium. **Food Chemistry**, v. 101, p. 345-350, 2007.

- MARTÍN-RILO, S.; COIMBRA, R. N.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; OTERO, M. Treatment of dairy industry wastewater by oxygen injection: performance and outlay parameters from the full scale implementation. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 15-23, 2015.

- MASTANJEVIĆA, K.; ŠARKANJA, B.; KRŠKAB, R.; SULYOKB, M.; WARTHCH, B.; MASTANJEVIĆA, K.; ŠANTEKD, B.; KRSTANOVIĆA, V. From malt to wheat beer: A comprehensive multi-toxin screening, transfer assessment and its influence on basic fermentation parameters. **Food Chemistry**, v. 254, p. 115–121, 2018.

- MATILAINEN, A., SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, p. 351-365, 2010.

- MAZZONETTO, F.; SOSSAI, V. L. M.; BENASSATTO, R.; MELO, V. P.; PIZETTA, L. C. Avaliação da eficiência do extrato aquoso de mandioca sobre *Meloidogyne incognita* in vitro. **Revista Agrogeoambiental**, v. 7, n. 4, p. 105-112, 2015.

- MAZZUCOTELLI, C. A.; DURRUTY, I.; KOTLAR, C. E.; MOREIRA, M. R.; PONCE, A. G.; ROURA, S. I. Development of a microbial consortium for dairy wastewater treatment. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 19, p. 221-230, 2014.

- MELO, R. F.; FERREIRA, P. A.; MATOS, A. T.; RUIZ, H. A.; OLIVEIRA, L. B. Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 456-465, 2006.

- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

- MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; McLaughlin, J. L. Brine Shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Medica**, v. 45, p. 35-36, 1982.

- MONTAGNAC, J. A.; DAVIS, C. R.; TANUMIHARDJO, S. A. Processing techniques to reduce toxicity and antinutrients of cassava for use as a staple food. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 8, p. 17-27, 2009.

- MORAES JR., J. R.; BODOIA, E. D. Colour degradation of simulated textile effluente by electrolytic treatment and ecotoxicological evaluation. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 226, 402, 2015.

- MUCCIACITO, J. C. Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais. **Meio Filtrante**, v. 39, 2009.

- NASU, E. G. C.; PIRES, E.; FORMENTINI, H. M.; FURLANETTO, C. Efeito de manipueira sobre *Meloidogyne incognita* em ensaios *in vitro* e em tomateiros em casa de vegetação. **Tropical Plant Pathology**, v. 35, n. 1, p. 32-36, 2010.

- NITSCHKE, M.; FERRAZ, C.; PASTORE, G. M. Selection of microorganisms for biosurfactant production using agroindustrial wastes. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 35, p. 81-85, 2004.

- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

- OLIVEIRA, M. A.; REIS, E. M.; NOZAKI, J. Biological Treatment of Wastewater from the Cassava Meal Industry. **Environmental Research**, v. 85, p. 177-183, 2001.

- OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, p. 2177-2173, 2002.

- OLIVEIRA, N. T.; UCHÔA, S. C. P.; ALVES, J. M. A.; SEDIYAMA, T.; ALBUQUERQUE, J. A. A.; SOUZA, E. D.; MELVILLE, C. C. Ácido cianídrico em tecidos de mandioca em função da idade da planta e adubação nitrogenada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 10, p. 1436-1442, 2012.

- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

- ORSHANSKY, F.; NARKIS, N. Characteristics of organics removal by pact simultaneous adsorption and biodegradation. **Water Research**, v. 31, n. 3, p. 391-398, 1997.

- O-THONG, S.; HNIMAN, A.; PRASERTSAN, P; IMAI, T. Biohydrogen production from cassava starch processing wastewater by thermophilic mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 3409-3416, 2011.

- PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA JR., F. G. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 330–337, 2009.

- PALÁCIO, S. M.; NOGUEIRA, D. A.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; QUIÑONES, F. R. E.; BORBA, F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-Fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 2. p. 127-134, 2012.

- PARANÁ. Resolução nº 70, de 1 de outubro de 2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. Diário Oficial [do] Estado do Paraná, Curitiba, PR, out. 2009.

- PAULO, P. L.; COLMAN-NOVAES, T. A.; OBREGÃO, L. D. S.; BONCZ, M. Á. Anaerobic digestion of cassava wastewater pre-treated by fungi. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 169, p. 2457-2466, 2013.

- PAŹDZIOR, K.; WRĘBIAK, J.; KLEPACZ-SMÓŁKA, A.; GMUREK, M.; BILIŃSKA, L.; KOS, L.; SÓJKA-LEDAKOWICZ, J.; LEDAKOWICZ, S. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 166-173, 2017.

- PINTO, J. M.; SOARES, J. M.; PEREIRA, J. R.; CHOUDHURY, E. N.; CHOUDHURY, M. M. Efeitos de períodos e de frequências da fertirrigação nitrogenada na produção do melão. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 29, n. 9, p. 1345-1350, 1994.

- PINTO, P. H. M. **Tratamento de manipueira de feccularia em biodigestor anaeróbio para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação**, 2008. 87p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

- PINTO-ZEVALLOS, D.; PAREJA, M.; AMBROGI, B. G. Current knowledge and future research perspectives on cassava (*Manihot esculenta* Crantz) chemical defenses: An agroecological view. **Phytochemistry**, v. 130, p. 10-21, 2016.

- POCOSTALES, J. P.; ÁLVAREZ, P.; BELTRÁN, F. J. Kinetic modeling of granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 395-401, 2012.

- PUNZI, M.; ANBALAGAN, A.; BÖRNER, R. A.; SVENSSON, B. M.; JONSTRUP, M.; MATTIASSON, B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 290-299, 2015.

- RADIĆ, S.; CRNOJEVIĆ, H.; VUJČIĆ, V.; GAJSKI, G.; GERIĆ, M.; CVETKOVIĆ, Ž.; PETRA, C.; GARAJ-VRHOVAC, V.; OREŠČANIN, V. Toxicological and chemical assessment of arsenic-contaminated groundwater after electrochemical and advanced oxidation treatments. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 147-154, 2016.

- RAJBHANDARI, B. K.; ANNACHHATRE, A. P. Anaerobic ponds treatment of starch wastewater: case study in Thailand. **Bioresource Technology**, v. 95, p. 135-143, 2004.

- REBOUÇAS, C. S.; FREITAS, A. G. B.; BERY, C. C. S.; SILVA, I. P.; OLIVEIRA JR, A. M.; SILVA, G. F. Utilização de um sistema para a redução do ácido cianídrico presente na manipueira utilizando energia solar. **Revista Geintec**, v. 5, n. 1, p. 1809-1819, 2015.
- RIAÑO, B.; COCA, M.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C. Evaluation of Fenton method and ozone-based processes for colour and organic matter removal from biologically pre-treated swine manure. **Chemosphere**, v. 117, p. 193-199, 2014.
- RIBAS, M. M. F.; BARANA, A. C. Start-up adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment. **Scientia Agricola**, v. 60, n. 2, p. 223-229, 2003.
- RIBAS, M. M. F.; CEREDA, M. P.; VILLAS BÔAS, R. L. Use of cassava wastewater treated anaerobically with alkaline agents as fertilizer for maize (*Zea mays* L.). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 1, p. 55-62, 2010.
- RIVADENEYRA-DOMÍNGUEZ, E.; RODRÍGUEZ-LANDA, J. F. Alteraciones motoras inducidas por la microinyección de linamarina en el hipocampo dorsal de la rata Wistar. **Neurología**, v. 31, n. 8, p. 516-522, 2016.
- RIVAS, F. J.; BELTRÁN, F. J.; FRADES, J.; BUXEDA, F. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 387-396, 2001.
- RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; AMOR, C.; FERNANDES, J. R.; TAVARES, P. B.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation-flocculation. **Chemosphere**, v. 145, p. 351-359, 2016.
- Ruelas-Leyva, J. P.; Contreras-Andrade, I.; Sarmiento-Sánchez, J. I.; Licea-Claverie, A.; Jiménez-Lam, S. A.; Cristerna-Madrigal, Y. G.; Picos-Corrales, L. A. The effectiveness of *Moringa oleifera* seed flour and chitosan as coagulant-flocculants for water treatment. **Clean: soil, air, water**, v. 45, n. 8, p. 1600339, 2017.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.
- SANTOS, M. H. V.; ARAÚJO, A. C.; SANTOS, D. M. R.; LIMA, N. S.; LIMA, C. L. C.; SANTIAGO, A. D. Uso da manipueira como fonte de potássio na cultura de alface (*Lactuca sativa* L.) cultivada em casa-de-vegetação. **Acta Scientiarum: Agronomy**, v. 32, n. 4, p. 729-733, 2010.

- SARAIVA, F. Z.; SAMPAIO, S. C.; SILVESTRE, M. G.; QUEIROZ, M. M. F.; NÓBREGA, L. H. P.; GOMES, B. M. Uso de manipueira no desenvolvimento vegetativo do milho em ambiente protegido. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 30-36, 2007.
- SCHOENHALS, M.; SENA, R. F.; JOSÉ, H. J. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. **Engenharia Ambiental**, v. 3, n. 2, p. 005-024, 2006.
- SCHWENGBER, J. A. M.; SILVA, F. F.; SMIDERLE, O. J.; SCHWENGBER, D. R. Nodulação do feijão-caupi em função da aplicação de três águas de farinha. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 3, n. 2, p. 135-146, 2010.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 2 ed. Estados Unidos, John Wiley & Sons, 2006.
- SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 277-292, 2015.
- SHEHZAD, A.; BASHIR, M. J. K.; SETHUPATHI, S.; LIM, J. W. An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 309-318, 2015.
- SHER, M. I.; ARBUCKLE, W. B.; SHEN, Z. Oxygen uptake rate inhibition with PACTM sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. B73, p. 129-142, 2000.
- SILVA, D. J. **Análise de alimentos - métodos químicos e biológicos**. Viçosa: UFV - Imprensa Universitária, 1981.
- SILVA, M. C.; TORRES, J. A.; VASCONCELOS DE SÁ, L. R.; CHAGAS, P. M. B.; FERREIRA-LEITÃO, V. S.; CORRÊA, A. D. The use of soybean peroxidase in the decolourization of Remazol Brilliant Blue R and toxicological evaluation of its degradation products. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 89, p. 122-129, 2013.
- SILVA, L. F.; BARBOSA, A. D.; DE PAULA, H. M.; ROMUALDO, L. L.; ANDRADE, L. S. Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical

methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water. **Water Research**, v. 101, p. 467-475, 2016.

- SOBRERO, M.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). In: G. Castillo (Org.); Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de calidad de Aguas. p. 55-68, 2004. Ottawa, Canada. Disponível em: <<http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/573/cap4.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2018.

- SOPHIA, C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

- SOUZA, S. O.; OLIVEIRA, L. C.; CAVAGIS, A. D. M.; BOTERO, W. G. Cyanogenic residues: environmental impacts, complexation with humic substances, and possible application as biofertilizer. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 225, p. 1-13, 2014.

- SOUZA, R. P.; AMBROSIO, E.; SOUZA, M. T. F. FREITAS, T. K. F. S.; FERRARI-LIMA, A. M.; GARCIA, J. C. Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 12691-12699, 2017.

- SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2138-2146, 2009.

- Superintendência da Zona Franca de Manaus (SUFRAMA). **Potencialidades regionais: estudo da viabilidade econômica - amido de mandioca**. Disponível em: <http://www.suframa.gov.br/publicacoes/proj_pot_regionais/amido.pdf>. Acesso em: 07 mar. 2018.

- SUN, L.; WAN, S.; YU, Z.; WANG, Y.; WANG, S. Anaerobic biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 280-288, 2012.

- TAKASHINA, T. A.; LEIFELD, V.; ZELINSKI, D. W.; MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L. Application of response surface methodology for coffee effluent treatment by ozone and combined ozone/UV. **Ozone: Science & Engineering**, v. 40, n. 4, p. 293-304, 2018.

- TEH, C. Y.; BUDIMAN, P. M.; SHAK, K. P. Y.; WU, T. Y. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 4363-4389, 2016.

- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

- THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V.; SHINE, K. Performance evaluation of chemical coagulation process to treat bagasse wastewater: modeling and optimization. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 18, p. 99-104, 2016.

- TORKIAN, A.; EQBALI, A.; HASHEMIAN, S. J. The effect of organic loading rate on the performance of UASB reactor treating slaughterhouse effluent. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 40, p. 1-11, 2003.

- TORRES-PÉREZ, J.; HUANG, Y.; HADI, P.; MACKEY, H.; MCKAY, G. Equilibrium, kinetic and optimization studies for the adsorption of tartrazine in water onto activated carbon from pecan nut shells. **Water, Air & Soil Pollution**, v.229, n. 3, 2018.

- TUNG, T. Q.; MIYATA, N.; IWAHORI, K. Growth of *Aspergillus oryzae* during treatment of cassava starch processing wastewater with high content of suspended solids. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 97, n. 5, p. 329-335, 2004.

- UMAR, M.; RODDICK, F.; FAN, L. Comparison of coagulation efficiency of aluminium and ferric-based coagulants as pre-treatment for UVC/H₂O₂ treatment of wastewater RO concentrate. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 841-849, 2016.

- VIANA, L. A.; DÜSMAN, E.; VICENTINI, V. E. P. Mutagenicity and cytotoxicity of liquid waste, press water and pond water, produced in the cassava flour industry, and of antitoxic sodium thiosulfate. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, p. 453-458, 2014.

- VIDAL, G.; CARVALHO, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 231-239, 2000.

- VIEITES, R. L. Efeitos da adubação com manipueira sobre o rendimento e qualidade dos frutos de tomate. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 33, n. 8, p. 1239-1243, 1998.

- VIRUNANON, C.; OUEPHANIT, C.; BURAPATANA, V.; CHULALAKSANANUKUL, W. Cassava pulp enzymatic hydrolysis process as a preliminary step in bio-alcohols production from waste starchy resources. **Journal of Cleaner Production**, v. 39, p. 273-279, 2013.

- WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762–787, 2016.

- WEBER, W. J.; SMITH, J. M. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 11, p. 1040-1050, 1987.

- WELLER, M.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; ARMSTRONG, F. **Inorganic Chemistry**, sixth ed. OUP Oxford, United Kingdom, 2014.

- YOON, Y.; HWANG, Y.; KWON, M.; JUNG, Y.; HWANG, T. M.; KANG, J. W. Application of O₃ and O₃/H₂O₂ as post-treatment processes for color removal in swine wastewater from a membrane filtration system. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2801-2805, 2014.

- ZELINSKI, D. W.; SANTOS, T. P. M.; TAKASHINA, T. A.; LEIFELD, V.; IGARASHI-MAFRA, L. Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants: Artificial Sweeteners. **Water, Air & Soil Pollution**, 229: 207, 2018.

- ZHANG, J.; XU, J. Y.; WANG, D. Q.; REN, N. Q. Anaerobic digestion of cassava pulp with sewage sludge inocula. **Bioresources**, v. 11, n. 1, p. 451-465, 2016.

- ZIDENGA, T.; SIRITUNGA, D.; SAYRE, R. T. Cyanogen metabolism in cassava roots: impact on protein synthesis and root development. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, p.1-12, 2017.